

Luís António Carvalho Gachineiro da Cunha

Estudo dos mecanismos de degradação em
revestimentos PVD baseados em nitretos
metálicos no processamento de
materiais plásticos

UNIVERSIDADE DO MINHO
BRAGA 2000



Universidade do Minho
Escola de Ciências
Departamento de Física

Estudo de mecanismo de degradação em revestimentos PVD baseados em nitretos metálicos no processamento de materiais plásticos

Tese de Doutoramento em Ciências - Área de conhecimento em Física

Maio 2000

*Ao Luís
À Fernanda
Aos meus pais
Aos meus amigos*

*“W. James costumava pregar a “vontade de acreditar”.
Pela minha parte, gostaria de pregar “o desejo de duvidar”[...].
Aquilo que é preciso não é a vontade de acreditar, mas o desejo
de descobrir, que é exactamente o contrário.”*

Bertrand Russell, *Ensaio Céptico*

Agradecimentos

O autor de uma tese de doutoramento é o doutorando e cabe-lhe a tarefa de defender o trabalho que apresenta. No entanto todos sabem que este tipo de trabalho é impossível se não houver outras pessoas que, de diversos modos, colaborem para que ele possa ser conseguido. Neste sentido não posso deixar de manifestar o meu agradecimento:

Ao Professor Doutor Martin Andritschky, meu orientador científico, por se ter disponibilizado a aceitar-me como estudante de doutoramento, pela contribuição da sua experiência e conhecimento, pelas sugestões apresentadas, pela clarificação de caminhos a percorrer e de me ter proporcionado os meios de poder contactar com especialistas da área do conhecimento em que se enquadra esta tese. Não posso também deixar de manifestar a amizade demonstrada.

To Doctor Adam Zarychta for friendship. I also want to thank him the help with mechanical and tribological tests and also for performing injection moulding machine experiments.

Ao Doutor Luís Rebouta pela amizade e pelas análises RBS, pelas imagens AFM, pelas medidas de dureza em algumas amostras e pelas frutuosas conversas.

To Doctor Kaj Pischow and Rosa Aimò by the kind way I was received in Mikkeli (Finland). I also thank Doctor Kaj Pischow for the opportunity of using the nanoindenter and AFM equipments of Savcor Coatings Oy.

To Doutor Zonghuai Wang (Savcor Coatings Oy) by hardness and Young's modulus measurements with nanoindenter and for the AFM images.

Ao Doutor António Augusto Magalhães da Cunha, do Departamento de Engenharia de Polímeros, pela cedência da máquina de injeção para efectuar os testes em condições de processamento de plásticos.

Ao Doutor António Augusto Sousa Miranda, do Departamento de Engenharia Mecânica, pela cedência do equipamento para ensaios de desgaste.

Ao Professor Doutor Manuel Pereira dos Santos pela cedência do forno para as experiências de corrosão e pelos incentivos.

Doutor Luís Rocha, do Departamento de Engenharia Mecânica da UM, pela cedência de equipamento e material para a realização de experiências de corrosão em solução aquosa e do equipamento que permitiu efectuar as experiências de "*corrodkote*". Agradeço também as conversas sobre a corrosão.

Ao Doutor Rui Silva, do ISEP, pela cedência de equipamento e material para a realização de experiências de corrosão em solução aquosa e pelas conversas sobre a corrosão.

À Cacilda pela amizade, pelo incentivo, pelas críticas construtivas e pelas conversas que me ajudaram a ter uma perspectiva mais realista de todo o processo.

À Sandra pelas medidas de módulo de Young por ondas acústicas de superfície efectuadas no Fraunhofer Institute for Material Physics and Surface Engineering, em Dresden.

À Fátima pelas conversas frutuosas relacionadas com os ajustes aos resultados experimentais de XRD.

À Marta, minha colega de gabinete, por ter suportado estoicamente a visão da minha secretária extremamente desarrumada. Em contraste, durante a maior parte do tempo, a sua secretária é um modelo de organização. Devo manifestar também o meu agradecimento pela cedência do equipamento informático.

Ao Doutor Carlos Sá, do Centro de Materiais da Universidade do Porto (CEMUP), pela preciosa ajuda na interpretação dos espectros de XPS e AES.

Ao Senhor António Azevedo, do departamento de Ciências da Terra da Universidade do Minho, pela dedicação na obtenção dos padrões de raios-X.

Ao Dr. Filipe Costa pela disponibilidade no tratamento de imagem.

A todos os meus colegas do Departamento de Física e **amigos** pelo apoio e encorajamento.

À Universidade do Minho e à Fundação Calouste Gulbenkian pelo apoio financeiro que permitiu apresentar partes do trabalho desta tese em conferências perante os maiores especialistas desta área científica.

Resumo

As superfícies internas dos equipamentos de processamento e transformação de materiais plásticos estão sujeitas a um ambiente hostil, não só devido à libertação de agentes químicos corrosivos, mas também devido a erosão, principalmente quando se processam plásticos reforçados por fibras de vidro ou de carbono. As temperaturas medianamente elevadas a que se processam estes materiais podem acelerar os danos.

Os métodos tradicionais de proteger as superfícies não são ideais e alguns obrigam à utilização de técnicas que podem ser ambientalmente agressivas. Neste trabalho propõe-se a utilização de revestimentos baseados em nitretos metálicos, depositados por uma técnica não agressiva ao ambiente: a pulverização catódica. Os nitretos metálicos além de serem duros, são razoavelmente inertes do ponto de vista químico. É dado maior ênfase aos revestimentos baseados no nitreto de crómio, na forma monolítica ou na forma de multicamada, alternando neste caso camadas cerâmicas com camadas metálicas.

Este trabalho engloba, a descrição da produção dos revestimentos, sendo a sua morfologia e microestrutura descritas com o auxílio da difracção de raios-X e das microscopias óptica, electrónica de varrimento e de força atómica. A medida do módulo de Young por diferentes técnicas, essencialmente nano-indentação e ondas acústicas de superfície, também ajuda a entender a estrutura dos revestimentos.

A medida de propriedades mecânicas e tribológicas permite prever a resistência ao desgaste abrasivo e erosivo dos revestimentos produzidos em condições distintas. Mediu-se a tensão residual pelo método da deflexão do substrato, a dureza e o módulo de Young por nano-indentação, a adesão por teste de indentação deslizante e a resistência ao desgaste por testes de pino sobre disco. Para alguns revestimentos, o módulo de Young foi determinado por ondas acústicas de superfície e a partir dos dados de difracção de raios-X. Os resultados obtidos foram inter-relacionados ou relacionados com as condições de deposição. Os revestimentos monolíticos apresentaram globalmente melhores propriedades mecânicas e tribológicas que os revestimentos multicamadas, apesar das tensões residuais poderem ser muito elevadas.

O estudo do comportamento das amostras em ambientes quimicamente agressivos foi estudado em três situações distintas: em solução aquosa ácida (HCl 1M), condições do teste "corrodokote" e em atmosfera contendo cloreto de hidrogénio a uma temperatura de 350 °C. Estes testes permitiram entender os mecanismos de corrosão nos revestimentos. Em conjunto com o estudo da estrutura, permitiram confirmar que os revestimentos produzidos por esta técnica podem conter poros que prejudicam o potencial que os revestimentos de nitreto de crómio apresentam em termos de resistência à corrosão. Por outro lado mostra-se também que os revestimentos multicamada apresentam melhor comportamento em ambientes quimicamente agressivos que os revestimentos monolíticos, principalmente devido ao facto da porosidade aberta não ser favorecida pela estrutura própria destes revestimentos. Os melhores revestimentos não permitiram a corrosão intersticial e os danos causados na superfície são essencialmente a oxidação devido à substituição do azoto por oxigénio, transformando o nitreto de crómio em óxidos de crómio (III) ou (VI), hidróxido de crómio ou oxinitreto de crómio.

O comportamento dos revestimentos de crómio produzidos por PVD em condições de processamento de plásticos foi comparado com alguns dos processos tradicionais de protecção de superfícies: o aço endurecido por tratamento térmico, a nitruração do aço ou a deposição de crómio duro. Os revestimentos baseados no nitreto de crómio apresentam enorme vantagem do ponto de vista de resistência ao desgaste, mas também em termos de resistência à corrosão.

A pulverização catódica tem a desvantagem de ser uma técnica mais cara que as tradicionais e de apresentar algumas dificuldades em revestir superfícies complexas. Em contrapartida os revestimentos baseados em nitretos de metais de transição produzidos por esta técnica causam um incremento do tempo de vida das superfícies funcionais das máquinas injectoras e extrusoras, aumentando também a qualidade das superfícies, não afectando o ambiente e apresentando um enorme potencial de desenvolvimento.

Abstract

The surface of metallic components can be subjected to intensive degradation during plastic transformation processes, namely when working with fibre filler plastics which release corrosive agents. The degradation is attributed to the combined erosive and abrasive wear by the filler material and corrosive attack of agents. This degradation reduces the lifetime of components and has a direct impact on process productivity and surface finish of the final products.

None of the traditional processes of protecting the surfaces is ideal and some of them are not environment friendly. This work proposes the deposition of nitrides of transition metals by a clean technique: magnetron sputtering. These coatings are hard, retain the toughness of the component, have low friction and good adhesion. Chemically they are rather inert and stable materials, but the presence of pinholes can strongly affect the corrosion protection of the coatings. Chromium nitride based coatings in the form of monolithic and multilayer coatings were mainly focused in this work.

The morphology and microstructure of the coatings was studied with the help of X-ray diffraction and optical, scanning electron and atomic force microscopy. The measurement of Young's modulus by different techniques also helped to understand the structure of the coatings.

The study of mechanical and tribological properties gave us an idea of the possibility of these coatings having good performance concerning erosive and abrasive wear. The residual stress was measured by the bending technique, the hardness by nanoindentation, the Young's modulus by nanoindentation, surface acoustic waves and also from X-ray diffraction data, the adhesion by scratch-testing, and wear by pin-on-disc experiments. Monolithic coatings have better mechanical and tribological properties, but can be highly stressed. The performance of the multilayer coatings was not so good, but the residual stress was lower because relaxation due to metallic layers.

The behaviour of the substrate/coating systems under chemically aggressive environments was studied under three different situations: acidic aqueous solution, "*corrodkote*" conditions and in an gaseous atmosphere containing hydrogen chloride at 350 °C. These set of tests helped us to understand the corrosion mechanisms of the coatings. In general the behaviour of multilayer coatings is better than the behaviour of monolithic coatings. The main reason concerns the pinholes that allow the possibility of crevice corrosion. In multilayer coatings the number of defects observed in the surface was significantly lower. Any layer can cover the pores appearing in the previous layer and the possibility of open porosity strongly decreases. The best coatings didn't allow crevice corrosion to happen. In these cases, the damage caused to the surface by the hot acidic environment is superficial and corresponds to oxidation on the surface due to substitution of nitrogen by oxygen, transforming the chromium nitride into chromium oxide (III) or (VI), chromium hydroxide or chromium oxy-nitride.

The behaviour of chromium nitride based coatings in plastic processing was compared with some of the traditional processes of protecting the surfaces: steel hardened by heat-treatment, nitrided steel and deposition of hard chromium. The performance of the PVD produced coatings is significantly better. The wear resistance can be more than two orders of magnitude higher and in addition the corrosion resistance is better.

PVD techniques can be more expensive than traditional ways of protecting surfaces. They can also present some difficulties in being deposited in substrates with complex geometry, but the gain in wear, and also corrosion resistance is higher and may compensate the initial cost the deposition systems. In addition the technique is environmentally friendly and presents an enormous potential of development.

Lista de símbolos mais utilizados

a	Parâmetro da rede cristalina
α_C	Coefficiente de expansão térmica linear do revestimento
α_S	Coefficiente de expansão térmica linear do substrato
β	Largura integral dos picos de raios-X
β_A	Declive de Tafel Anódico
β_C	Declive de Tafel Catódico
D	Tamanho médio dos cristais
d_{hkl}	Espaçamento entre os planos hkl
E	Potencial eléctrico
E_C	Módulo de Young do revestimento
E_{corr}	Potencial eléctrico de corrosão
E_{Ef}	Módulo de Young efectivo do revestimento
E_M	Módulo de Young médio dos revestimentos obtido por indentação
E_{max}	Módulo de Young máximo dos revestimentos obtido por indentação
E (OCP)	Potencial eléctrico ao fim do teste de medida de potencial em circuito aberto
E_S	Módulo de Young do substrato
E_{SAW}	Módulo de Young do revestimento obtido por ondas acústicas de superfície
E (i=0)	Potencial eléctrico quando a densidade de corrente eléctrica é nula
ε	Deformação
hkl	Índices de Miller
i	Densidade de corrente eléctrica
i_{corr}	Densidade de corrente eléctrica de corrosão
K	Coefficiente de desgaste nos testes de pino sobre disco
L_{C1}	Primeira carga crítica nos testes de indentação deslizante
L_{C2}	Segunda carga crítica nos testes de indentação deslizante
L_S	Carga correspondente à primeira delaminação
λ	Comprimento de onda
n	Número de monocamadas
ν_C	Razão de Poisson do revestimento
ν_S	Razão de Poisson do substrato
r_{hkl}	Factor de orientação relativamente ao plano hkl
R_P	Resistência de polarização
ρ	Densidade
σ_{ext}	Tensão extrínseca ou térmica
σ_{int}	Tensão intrínseca
σ_M	Microtensão
σ_R	Tensão residual
t_C	Espessura dos revestimentos
T_m	Espessura das monocamadas nos revestimento multicamada
T_r	Temperatura ambiente
T_S	Temperatura do substrato durante a deposição
t_S	Espessura dos substrato
θ	Ângulo de difracção
V_S	Polarização do substrato

Lista de abreviaturas

AES	Espectroscopia de electrões Auger (Auger Electron Spectroscopy) - o mesmo que SAM
AFM	Microscopia de Força Atómica (Atomic Force Microscopy)
ASTM	American Society for Testing Materials
DC	Corrente Contínua (Direct Current)
CVD	Deposição Química em Fase de Vapor (Chemical Vapour Deposition)
EDX	Espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy)
EPMA	Sonda de Microanálise de Electrões (Electron Probe Microanalysis)
ESCA	Espectroscopia Electrónica para Análise Química (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) - o mesmo que XPS
JCPDS	Joint Comitee on Powder Diffraction Standards
OCP	Potencial em circuito aberto (Open Circuit Potential)
PVD	Deposição Física em Fase de Vapor (Physical Vapour Deposition)
PVC	Policloreto de Vinilo (Polyvinyl Chloride)
RBS	Espectrometria de Retrodispersão de Rutherford (Rutherford Backscattering Spectroscopy)
RF	Radio-frequência (Radiofrequency)
SAM	Microscopia Auger de Varrimento (Scanning Auger Microscopy) - o mesmo que AES
SAW	Ondas Acústicas de Superfície (Surface Accoustic Waves)
SEM	Microscopia Electrónica de Varrimento (Scanning Electron Microscopy)
TEM	Microscopia Electrónica de Transmissão (Transmission Electron Microscopy)
XPS	Espectroscopia de Fotoelectrões de Raios-X (X-ray Photoelectron Spectroscopy) - o mesmo que ESCA
XRD	Difracção de Raios-X (X-ray Diffraction)

Índice	
Introdução	1
I.1 - Deposição física em fase de vapor (PVD)	5
I.2 - Nitretos metálicos	6
I.3 - Objectivos e abordagem do trabalho apresentado na tese	7
Bibliografia	9
Capítulo 1 - Breve descrição das técnicas de deposição, caracterização e análise	10
1.1 - Técnica de deposição	10
1.2 - Técnicas de caracterização e análise	12
1.2.1 - RBS	12
1.2.2 - EDX	12
1.2.3 - XPS	13
1.2.4 - SEM	13
1.2.5 - AES	14
1.2.6 - AFM	14
1.2.7 - XRD	15
1.2.8 - Microscopia Óptica	16
1.2.9 - Teste da calote	16
1.2.10 - Perfilometria	18
1.3 - Testes de corrosão	18
1.3.1 – Ensaios de corrosão electroquímica	18
1.3.2 - Testes " <i>corrodkote</i> "	20
1.3.3 – Ensaios de corrosão a temperatura elevada	21
1.4 - Técnicas de estudo de propriedades mecânicas e tribológicas	22
1.4.1 – Método da deflexão do substrato para o cálculo de tensões residuais	22
1.4.2 - Ondas acústicas de superfície induzidas por laser	25
1.4.3 - Nanoindentação	27
1.4.4 - Teste de desgaste	30
1.4.5 - Teste de adesão	31
1.5 - Testes em condições de processamento de polímeros	32
Bibliografia	34
Capítulo 2 - Revestimentos baseados em nitretos de metais de transição	37
2.1 - Técnicas de deposição	39
2.2 – Corrosão	41
2.3 – Aplicações	43
2.4 - Outros revestimentos de nitreto produzidos por técnicas PVD	44
Conclusões	45
Bibliografia	46
Capítulo 3 - Produção dos revestimentos	50
3.1 – Deposição	50
3.1.1 - Revestimentos monolíticos de nitreto de cromo	50
3.1.2 - Revestimentos multicamada	52
3.2 – Composição	54
Conclusões	56
Bibliografia	57
Capítulo 4 - Caracterização estrutural dos revestimentos	58
4.1 – Densidade	58
4.1.1 - Revestimentos de nitreto de cromo	58
4.1.2 - Revestimentos multicamada	60
4.2 – Morfologia	60
4.2.1 - Revestimentos de nitreto de cromo	60
4.2.2 - Revestimentos multicamada	65
4.3 – Microestrutura	67
4.3.1 – Fases	67
4.3.1.1 - Revestimentos de nitreto de cromo	69
4.3.1.2 - Revestimentos multicamada	71
4.3.2 - Orientações cristalinas	74
4.3.2.1 - Revestimentos de nitreto de cromo	75
4.3.2.2 - Revestimentos multicamada	79

4.3.3 - Tamanho dos cristais e microtensões	81
4.3.3.1 - Revestimentos de nitreto de cromo	84
4.3.3.2 - Revestimentos multicamada	86
4.3.4 - Deformações e macrotensões	88
4.3.4.1 - Revestimentos de nitreto de cromo	89
4.3.4.2 - Revestimentos multicamada	91
Conclusões	92
Bibliografia	94
Capítulo 5 - Propriedades mecânicas e tribológicas dos revestimentos	96
5.1 - Tensões residuais	96
5.1.1 - Revestimentos monolíticos de nitreto de cromo	97
5.2.2 - Revestimentos multicamada	100
5.2 - Módulo de Young	101
5.3 - Dureza	106
5.3.1 - Revestimentos monolíticos de nitreto de cromo	106
5.3.2 - Revestimentos multicamada	109
5.4 - Desgaste	110
5.4.1 - Medidas de desgaste	110
5.4.2 - Coeficiente de atrito	113
5.4.3 - Tipo de falha nos testes de desgaste	115
5.5 - Adesão e observações do teste de indentação deslizante	117
Conclusões	122
Bibliografia	124
Capítulo 6 - Comportamento das amostras em ambientes quimicamente agressivos	126
6.1 - Corrosão em solução aquosa	128
6.1.1 - Medições de potencial em circuito aberto	130
6.1.1.1 - Revestimentos de nitreto de cromo	130
6.1.1.2 - Revestimentos multicamada	132
6.1.1.3 - Revestimentos de nitreto de titânio e alumínio	134
6.1.2 - Polarização potenciodinâmica	135
6.1.2.1 - Revestimentos de nitreto de cromo	135
6.1.2.2 - Revestimentos multicamada	138
6.1.2.3 - Revestimentos de nitreto de titânio e alumínio	139
6.2 - Teste "Corrodkote"	140
6.3 - Corrosão a temperatura elevada em atmosfera contendo cloreto	141
6.3.1 - Processos químicos na superfície dos revestimentos	141
6.3.1.1 - Revestimentos baseados no nitreto de cromo	141
6.3.1.1 - Revestimentos baseados no nitreto de titânio e alumínio	146
6.3.2 - Corrosão interfacial	149
Conclusões	151
Corrosão nos revestimentos	151
Corrosão na interface	153
Bibliografia	154
Capítulo 7 - Ensaio em Condições de Processamento de plásticos	157
7.1 - Características dos polímeros usados nos testes de processamento	157
7.1.1 - Poliamida 66 reforçada	157
7.2 - Testes de corrosão em solução aquosa	159
7.2.1 - Potencial em circuito aberto	160
7.2.2 - Polarização potenciodinâmica	161
7.3 - Resultados dos testes em máquina de injeção de polímeros	161
Conclusões	170
Bibliografia	171
Considerações finais e conclusões	172
Conclusões	181

Índice de figuras

Figura I.1	Consumo mundial de materiais (em massa)	1
Figura 1.1	Esquema do sensor de força no microscópio de força atómica.	15
Figura 1.2	Teste da calote: (a) esquema representando o processo de erosão; (b) fotografia da zona de desgaste de uma das amostras obtida com microscópio óptico (50X).	17
Figura 1.3	Esquema da montagem para obtenção das curvas de polarização: S - amostra, R - eléctrodo de referência, C - eléctrodo auxiliar, P - potenciostato, D - unidade de controle	18
Figura 1.4	Determinação da densidade de corrente de corrosão por extrapolação de Tafel: β_C e β_A - coeficientes de Tafel catódico e anódico, i - densidade de corrente, i_{corr} - densidade de corrente de corrosão, E - potencial, E_{corr} - potencial de corrosão.	20
Figura 1.5	Esquema da câmara de testes "Corrodokote": S - amostras; H - elemento de aquecimento.	21
Figura 1.6	Esquema da montagem experimental para os testes de corrosão a temperatura elevada: A - depósito com solução HCl 36%; B - amostras; C - elemento de aquecimento.	22
Figura 1.7	Curvatura de uma amostra antes (A) e após (B) a deposição do revestimento medida ao longo do mesmo diâmetro: Δh - medida obtidas perpendicularmente à amostra; x - posições ao longo do diâmetro.	25
Figura 1.8	Representação esquemática do equipamento de ondas superficiais.	26
Figura 1.9	Esquema de indentador.	28
Figura 1.10	Curva típica de carga/deslocamento, com definição de alguns dados experimentais.	28
Figura 1.11	Representação esquemática do processo de indentação.	29
Figura 1.12	Esquema de uma máquina de injeção de polímeros: A - molde; B - motor	32
Figura 1.13	Esquema do dispositivo-suporte das amostras para os testes de processamento de polímeros.	33
Figura 1.14	Esquema da parte revestida da amostra que entra em contacto com o polímero. A zona escura representa o trajecto do polímero durante o teste. As 5 linhas representam as posições onde é medido o perfil do desgaste.	34
Figura 2.1	Figura de histerese para a pulverização catódica reactiva do TiN durante o controle da pressão parcial do azoto.	40
Figura 2.2	Figura de histerese para a pulverização catódica reactiva do CrN _x durante o controle da pressão parcial do azoto.	40
Figura 3.1	Esquema do interior da câmara de deposição dos revestimentos da série RF.	51
Figura 3.2	Esquema da câmara de deposição dos revestimentos das séries DC.	52
Figura 3.3	Espectros RBS de um revestimento da série RF (CrN-8) e de um revestimento da série DC1 (G/CrN-2).	54
Figura 3.4	Espectros RBS de um revestimento multicamada da série DC2 (TiCrN-14).	54
Figura 3.5	Composição da superfície de dois revestimentos da série RF, obtido a partir de espectros XPS.	55
Figura 3.6	Espectro XPS para os elementos Cr e N e respectivos ajustes, obtidos para a amostra CrN-2.	56
Figura 4.1	Varição da densidade dos revestimentos com a (a) temperatura de deposição; (b) polarização do substrato.	59
Figura 4.2	Imagens obtidas por AFM da superfície das amostras (a) CrN-2 (V = 0 V), (b) CrN-8 (V = -50 V) e (c) CrN-16 (V = -75 V)	59
Figura 4.3	Varição da densidade dos revestimentos multicamada com o número de camadas que os constituem	60
Figura 4.4	Imagens da superfície dos revestimentos CrN-13 (a) e CrN-16 (b), obtidas por microscópio óptico.	61
Figura 4.5	Imagens obtidas por AFM da superfície das amostras (a) CrN-16 (b) CrN-16 (maior ampliação); (c) CrN-21.	62
Figura 4.6	Imagem obtida por SEM do revestimento de nitreto de cromo CrN-8, evidenciando o crescimento colunar.	63
Figura 4.7	Diagrama de Thornton representando a variação da estrutura dos filmes depositados por pulverização catódica, com a pressão de argon (P_{Ar}) e com a temperatura do	

	substrato (T/T_m), em que T_m é a temperatura de fusão do material depositado.	64
Figura 4.8	Imagens da superfície obtidas por AFM das amostras (a) CrN-16 (300°C); (b) CrN-19 (150 °C).	64
Figura 4.9	Varição do diâmetro das colunas com o número de monocamadas.	67
Figura 4.10	Padrões de difracção das amostras CrN-2 e G/CrN-6. No gráfico mostram-se também as posições angulares de picos correspondentes a planos de difracção do CrN, Cr ₂ N, e Cr, de acordo com as tabelas JCPDS.	70
Figura 4.11	Padrões de difracção das amostras com revestimentos monolíticos das séries DC.	70
Figura 4.12	Padrões de difracção das amostras CrN-2 e CrN-23, evidenciando a posição angular do pico ,ais intenso e comparando-a com a posição angular dos planos (111) do CrN e (110) do β -Cr ₂ N, de acordo com as tabelas JCPDS.	71
Figura 4.13	Padrões de difracção das amostras com revestimento de titânio. No gráfico mostram-se também as posições angulares de picos correspondentes a planos de difracção do Ti, de acordo com as tabelas JCPDS.	72
Figura 4.14	Padrões de difracção das amostras com revestimento multicamada da série DC1.	72
Figura 4.15	Padrões de difracção das amostras com revestimento multicamada da série DC2.	73
Figura 4.16	Padrões de difracção das amostras com revestimento multicamada da série DC3 e DC4.	74
Figura 4.17	(a) Variação da cristalinidade com a temperatura de deposição; (b) Variação da cristalinidade com a polarização do substrato.	76
Figura 4.18	Padrões de difracção de amostras de revestimentos monolíticos evidenciando as alterações na intensidade dos picos com a temperatura de deposição.	77
Figura 4.19	Padrões de difracção de amostras de revestimentos monolíticos evidenciando as alterações na intensidade dos picos com a polarização do substrato.	78
Figura 4.20	(a) Variação do tamanho dos cristais com a temperatura de deposição; (b) Variação do tamanho dos cristais com a polarização do substrato.	85
Figura 4.21	(a) Variação das microtensões com a temperatura de deposição; (b) Variação das microtensões com a polarização do substrato.	86
Figura 4.22	Efeito da deformação na rede cristalina na forma e desvio do pico de difracção.	89
Figura 4.23	(a) Variação da deformação com a temperatura de deposição; (b) Variação da deformação com a polarização do substrato.	90
Figura 5.1	(a) Variação da tensão residual com a temperatura; (b) Variação das tensões extrínsecas, intrínsecas e residuais com a temperatura.	99
Figura 5.2	(a) Variação da tensão residual com a polarização do substrato. (b) Relação entre as tensões residuais biaxiais e a deformação da rede cristalina (CrN).	99
Figura 5.3	(a) Variação do módulo de Young com a densidade dos revestimentos. (b) Relação entre o módulo de Young efectivo e o tamanho do grão.	103
Figura 5.4	Gráfico tridimensional evidenciando a percentagem dos defeitos observados nos revestimentos de nitreto de crómio, relacionados com a deformação cristalina nos grãos e com o módulo de Young efectivo.	106
Figura 5.5	(a) Dureza média de cada amostra para cada profundidade de indentação. (b) Dureza máxima e dureza média de cada amostra.	107
Figura 5.6	(a) Variação da dureza com a temperatura de deposição. (b) Variação da dureza com a polarização do substrato.	109
Figura 5.7	Dureza de revestimentos monolíticos e multicamada de séries DC	109
Figura 5.8	Resultado das medidas de desgaste efectuadas nos ensaios de pino sobre disco à temperatura ambiente e a 300 °C.	112
Figura 5.9	Resultado das medidas de coeficiente de atrito obtidas durante os teste de desgaste efectuadas nos ensaios de pino sobre disco à temperatura ambiente e a 300 °C.	114
Figura 5.10	Imagem de microscópio óptico da: (a) fronteira da pista de desgaste num teste efectuado à temperatura ambiente, da amostra CrN-14; (b) da pista de desgaste efectuada num ensaio a 300 °C.	116
Figura 5.11	Imagem de microscópio óptico da amostra CrN-23: (a) fora da pista de desgaste; (b) da pista de desgaste efectuada num ensaio à temperatura ambiente, numa zona brilhante do revestimento.	116
Figura 5.12	Imagem de microscópio óptico da amostra CrN-23: (a) da pista de desgaste efectuada num ensaio a 300 °C; (b) da pista de desgaste efectuada num ensaio à temperatura	

	ambiente, numa zona baça do revestimento.	117
Figura 5.13	Imagem de microscópio óptico da amostra TiCrN-19: (a) da pista de desgaste efectuada num ensaio à temperatura ambiente; (b) da pista de desgaste efectuada num ensaio a 300 °C.	117
Figura 5.14	Imagem de microscópio óptico da amostra de pistas de desgaste dos testes de indentação deslizante: (a) falhas correspondentes à primeira carga crítica (L_{C1}) na amostra CrN-24; (b) falhas correspondentes à segunda carga crítica (L_{C2}) na amostra CrN-8.	119
Figura 5.15	Imagem de microscópio óptico da amostra de pistas de desgaste dos testes de indentação deslizante: (a) falhas correspondentes a primeira delaminação (L_S) na amostra CrN-8; (b) primeiras falhas nos revestimentos menos duros (CrN-2).	119
Figura 5.16	(a) Variação das cargas críticas ($LC1$ e $LC2$) com a dureza dos revestimentos; (b) Variação das cargas críticas com a densidade dos revestimentos.	120
Figura 6.1	Corrosão nos sistemas revestimento substrato: (a) revestimento menos nobre que o substrato (revestimento sacrificial); (b) revestimento mais nobre que o substrato.	127
Figura 6.2	Curvas de potencial em circuito aberto para algumas amostras com revestimentos monolíticos de nitreto de crómio numa solução de HCl (1M).	130
Figura 6.3	Relação entre a densidade média dos revestimentos e o tipo de comportamento nos testes OCP.	132
Figura 6.4	Curvas OCP da amostra CrN-23, a partir de ensaios efectuados numa solução de HCl (1M), em zona baça e zona brilhante do revestimento.	132
Figura 6.5	Curvas de potencial em circuito aberto para algumas amostras com revestimentos monolíticos de nitreto de crómio e titânio, das séries DC, numa solução de HCl (1M).	133
Figura 6.6	Curvas de potencial em circuito aberto para as amostras com revestimentos multicamada e alguns revestimentos monolíticos de nitreto de crómio e titânio, numa solução de HCl (1M).	134
Figura 6.7	Curvas de potencial em circuito aberto para as amostras com revestimentos de nitreto de titânio e alumínio, numa solução de HCl (1M).	135
Figura 6.8	Curvas de polarização potenciodinâmica de amostras com revestimentos monolíticos de nitreto crómio, numa solução de HCl (1M).	136
Figura 6.9	Densidades de corrente de corrosão de amostras com revestimentos monolíticos de nitreto crómio, numa solução de HCl (1M).	136
Figura 6.10	(a) Variação da densidade de corrente de corrosão com a densidade dos revestimentos monolíticos de nitreto de crómio; (b) Variação da densidade de corrente de corrosão com o módulo de Young efectivo de revestimentos monolíticos de nitreto de crómio.	137
Figura 6.11	Curvas de polarização potenciodinâmica da amostra CrN-23 em zona brilhante e em zona baça do revestimento, numa solução de HCl (1M).	138
Figura 6.12	Curvas de polarização potenciodinâmica de revestimentos multicamada, numa solução de HCl (1M).	139
Figura 6.13	Curvas de polarização potenciodinâmica de revestimentos de nitreto de titânio e alumínio, numa solução de HCl (1M).	139
Figura 6.14	Número de ciclos de 16 horas de teste " <i>corrodkote</i> " suportado pelas amostras.	140
Figura 6.15	Composição da superfície dos revestimento CrN-2 e CrN-8 antes e após do teste de corrosão a quente, obtida por XPS.	142
Figura 6.16	Espectros XPS e ajustes com gaussianas/lorentzianas aos picos de: Cr - (a) antes e (b) após; N - (c) antes e (d) após; O -(e) antes e (f) após, os testes de corrosão a quente.	143
Figura 6.17	Composição da superfície dos revestimento TiAlN-1 e TiAlN-2 antes e após do teste de corrosão a quente, obtida por XPS.	147
Figura 6.18	Espectros XPS e ajustes com gaussianas/lorentzianas aos picos de: Ti - (a) antes e (b) após os testes de corrosão a quente.	147
Figura 6.19	Espectros XPS e ajustes com gaussianas/lorentzianas aos picos de: Al - (a) antes e (b) após e N (c) antes e (d) após os testes de corrosão a quente para a amostra TiAlN-2.	148
Figura 6.20	Imagens obtidas por SEM do revestimento após falha no teste de corrosão a quente: (a) revestimento delaminado mostrando porções de substrato – A; (b) secção	

	transversal do revestimento com porções metálicas do substrato agarrados.	150
Figura 6.21	Número de ciclos de teste de corrosão quente suportado pelas amostras.	151
Figura 6.22	Espectros XPS dos elementos crómio e azoto antes ((a) e (c)) e após ((b) e (d)) o teste electroquímico de corrosão em solução aquosa.	152
Figura 6.23	Taxa de corrosão traduzida pela densidade de corrente de corrosão do substrato e de amostras revestidas com crómio, titânio, nitreto de crómio (CrN-2, CrN-23 em zona brilhante e G/CrN-2), multicamada (TiCrN-14 e TiCrN-18) e de nitreto de titânio e alumínio (TiAlN-1 e TiAlN-2).	153
Figura 7.1	Volume específico em função da temperatura para o PA 66 a 0 MPa e 160 MPa.	158
Figura 7.2	Curvas OCP de algumas amostras.	160
Figura 7.3	Curvas de polarização potenciodinâmica de algumas amostras.	161
Figura 7.4	Desgaste medido nas amostras após a primeira série de testes em condições de processamento. As quantidades expressas em kg na figura representam a quantidade de Ultramid usado nos ensaios na máquina de injeção de polímeros.	162
Figura 7.5	Imagens obtidas por microscópio óptico da superfície da zona de desgaste da amostra CrN-23. Na imagem com menor ampliação vemos um pouco do revestimento (C), uma parte do substrato (S) e uma parte do substrato mais corroída (P).	163
Figura 7.6	Imagem da superfície de amostras após o teste em condições de processamento de Ultramid: (a) aço tratado termicamente (b) amostra revestida com crómio electrodepositado; (c) amostra nitrurada (As zonas A, B e C são analisadas com ampliações maiores na figura 7.8).	163
Figura 7.7	Imagens obtidas por microscópio óptico da superfície da amostra revestida com Cr electrodepositado fora (a) e dentro (b) da pista de desgaste.	164
Figura 7.8	Imagens obtidas por microscópio óptico da superfície da amostra nitrurada fora (A) e dentro (B e C ₁ e C ₂) da pista de desgaste. As imagens C ₁ e C ₂ correspondem à mesma zona C da figura 7.6, mas com diferente focagem. As quatro imagens foram obtidas com a mesma ampliação.	165
Figura 7.9	Desgaste medido nas amostras após a segunda série de testes em condições de processamento. As quantidades expressas em kg na figura representam a quantidade de Ultramid usado nos ensaios na máquina de injeção de polímeros.	165
Figura 7.10	Desgaste medido nas amostras após a terceira série de testes em condições de processamento. As quantidades expressas em kg na figura representam a quantidade de Ultramid usado nos ensaios na máquina de injeção de polímeros.	166
Figura 7.11	Rugosidade média, medida na pista de desgaste das amostras, antes e após o teste de processamento de Ultramid.	167
Figura 7.12	Variação da área ocupada pelos defeitos observáveis à superfície dos revestimentos após o teste na máquina de injeção de polímeros.	168
Figura 7.13	Aspecto da superfície da amostra CrN-16 fora e dentro da pista de desgaste. É nítido o aumento de pequenos pontos.	168
Figura 7.14	Variação da área média dos defeitos observáveis à superfície dos revestimentos durante o teste na máquina de injeção de polímeros.	169
Figura 7.15	Variação do número de defeitos à superfície dos revestimentos por unidade de área observada durante o teste na máquina de injeção de polímeros	170
Figura C.1	Taxa de desgaste em função da densidade dos revestimentos monolíticos.	175
Figura C.2	Taxa de desgaste em função da dureza dos revestimentos monolíticos medida à temperatura ambiente.	175
Figura C.3	Taxa de desgaste em função da dureza dos revestimentos medidos à temperatura ambiente e a 300 °C.	176
Figura C.4	Dureza em função da densidade dos revestimentos monolíticos: (a) para os revestimentos que sofreram desgaste no teste de pino sobre disco; (b) para todos os revestimentos.	176
Figura C.5	Esquema representando a penetração de agentes agressivos através dos poros (a) num revestimento monolítico (simples) ou (b) num revestimento multicamada.	178

Índice de tabelas

Tabela I.1	Revestimentos e tratamento de superfícies de moldes.	3
Tabela 3.1	Condições de deposição (P – potência da fonte, V_S – Polarização do substrato, % N_2 – percentagem de azoto na atmosfera de trabalho, T_S – Temperatura do substrato), espessura (t_C), densidade (ρ) dos revestimentos simples de nitreto de cromo.	52
Tabela 3.2	Condições de deposição (V_S – Polarização do substrato, % N_2 – percentagem de azoto na atmosfera de trabalho, T_S – Temperatura do substrato, I – Intensidade da corrente, V – Tensão da fonte), espessura do revestimento (t_C), espessura das monocamadas (t_m), número de monocamadas (n), densidade (ρ) dos revestimentos.	53
Tabela 4. 1	Dados obtidos a partir de imagens AFM (Rugosidade e Dimensão das colunas) e microscopia óptica (defeitos).	62
Tabela 4. 2	Dados obtidos a partir de imagens AFM (Rugosidade e Dimensão das colunas) e microscopia óptica (cálculos relativamente aos defeitos).	66
Tabela 4. 3	Localização dos picos e identificação dos planos cristalinos do Cr, CrN, β -Cr ₂ N e Ti quando são difractados raios-X CuK α .	69
Tabela 4. 4	Razão de intensidade dos picos de difracção do CrN para os revestimentos de nitreto de cromo, considerando o pico do plano (111) como 100%, assim como a orientação relativa (factor $r(hkl)$) relativamente ao plano (111).	75
Tabela 4. 5	Razão de intensidade dos picos de difracção do CrN para os revestimentos multicamada, considerando o pico do plano (111) como 100%, assim como a orientação relativa (factor $r(hkl)$) relativamente ao plano (111).	79
Tabela 4. 6	Razão de intensidade dos picos de difracção do Ti para os revestimentos multicamada, considerando o pico do plano (002) como 100%.	80
Tabela 4. 7	Orientação relativa (factor $r(hkl)$) relativamente ao plano (002) do Ti	81
Tabela 4. 8	Algumas características dos revestimentos de nitreto de cromo obtidas por uso do método pseudo-Voigt: tamanho dos cristais (D), microdeformação, $\langle \epsilon \rangle$ e microtensão (σ_M).	85
Tabela 4. 9	Algumas características dos revestimentos multicamada obtidas por uso do método pseudo-Voigt: tamanho dos cristais (D), microdeformação, $\langle \epsilon \rangle$ e microtensão (σ_M).	87
Tabela 4. 10	Algumas características dos revestimentos de nitreto de cromo: deformação (ϵ), tensões residuais (σ_R), e Módulo de Young efectivo obtido a partir da equação 4.14.	91
Tabela 4. 11	Deformação na distância interplanar (ϵ) calculada para os picos (111) do CrN e (002) de Ti nos revestimentos multicamada (* - não medido).	92
Tabela 5. 1	Tensão residual (σ_R) dos revestimentos de nitreto de cromo obtida a partir da curvatura dos substratos após a deposição, tensões térmicas (σ_{ext}) tendo em conta os valores tabelados das propriedades mecânicas do CrN (*intervalo de valores calculado com de módulo de Young e razão de Poisson da literatura; **valores calculados com o módulo de Young obtido por indentação e razão de Poisson 0.28).	98
Tabela 5. 2	Tensões térmicas (σ_{ext}) dos revestimentos de multicamada tendo em conta os valores tabelados das propriedades mecânicas do CrN e do Ti.	100
Tabela 5. 3	Resultados das medidas de Módulo de Young para os revestimentos de nitreto de cromo: por nanoindentação (E_M – valores médios com indentações entre 100 e 300 nm) e (E_{max} – valores máximos com indentações de 100 nm; assinalam-se também os casos em que os valores máximos foram obtidos com outras profundidades de indentação (* - 50 nm; † - 200 nm; ‡ - 300 nm)), por ondas acústicas de superfície (E_{SAW}) e a partir dos padrões de XRD e medidas de tensões residuais (E_{Ef}).	102
Tabela 5. 4	Resultados das medidas de módulo de Young para os revestimentos multicamada por nanoindentação (E_M – valores médios com indentações entre 100 e 300 nm), (E_{max} – valores máximos com indentações entre 100 nm; assinalam-se também os	

	casos em que os valores máximos foram obtidos com outras profundidades de indentação († - 200 nm; ‡ - 300 nm), ondas acústicas de superfície (E_{SAW}) e a partir dos padrões de XRD e medidas de tensões residuais (E_{Ef}). Apresentam-se também os resultados obtidos para os revestimentos simples de nitreto de crômio e titânio depositados nas condições dos revestimentos multicamada da mesma série.	103
Tabela 5. 5	Dureza das amostras revestidas com nitreto de titânio obtidas com a média de indentações de 100, 200 e 300 nm. A dureza máxima corresponde ao valor máximo obtido para uma medida individuais com uma profundidade de indentação de 100 nm (em alguns casos obtiveram-se valores superiores com outras profundidades de indentação: * - 50 nm; † - 200 nm; ‡ - 300 nm)	108
Tabela 5. 6	Dureza das amostras revestidas com nitreto de titânio obtidas com a média de indentações de 100, 200 e 300 nm. A dureza máxima corresponde ao valor máximo obtido para uma medida individuais com uma profundidade de indentação de 100 nm (em alguns casos obtiveram-se valores superiores com outras profundidades de indentação: * - 50 nm; † - 200 nm; ‡ - 300 nm).	110
Tabela 5. 7	Desgaste à temperatura ambiente e a 300°C calculado após as medidas de teste de pino sobre disco. Apresentam-se também as medidas de coeficiente de atrito obtidas durante o mesmo teste (n.m. - a duração do teste foi insuficiente para quantificar o coeficiente de atrito).	111
Tabela 5. 8	Resultados de desgaste, obtidos da literatura, em ensaios de pino sobre disco a diversos revestimentos.	113
Tabela 5. 9	Cargas do indentador à qual sugem falhas coesivas e adesivas detectadas nos diversos revestimentos testados após os testes de indentação deslizante: L_{C1} . Primeira carga crítica; L_{C2} – Segunda carga crítica; L_s – carga a que acontece delaminação. (1) - não mensurável.	121
Tabela 5. 10	Tabela com alguns valores de cargas críticas para alguns revestimentos da família dos nitretos dos metais de transição.	122
Tabela 6. 1	Dados obtidos a partir dos testes electroquímicos numa solução de HCl (1M).	129
Tabela 6. 2	Valores das energias de ligação de cada um dos picos dos espectros XPS da figura 6.15 e identificação com o tipo de substância a partir dos valores obtidos da literatura.	144
Tabela 6. 3	Valores das energias de ligação de cada um dos picos dos espectros XPS das amostras de nitreto de titânio e alumínio e identificação com o tipo de substância a partir dos valores obtidos da literatura.	148
Tabela 7. 1	Propriedades térmicas do PA 66.	158
Tabela 7. 2	Propriedades mecânicas das fibras de vidro que reforçam a poliamida, da poliamida (PA 66) e do compósito (PA6 GF35)	159
Tabela 7. 3	Contabilização dos defeitos observados na superfície das amostras antes e após os ensaios em condições de processamento.	167

Introdução

No domínio dos materiais, pode ser um lugar comum afirmá-lo, mas não deixa de ser verdade que o uso de materiais plásticos tem uma utilização cada vez maior em todos os aspectos do dia a dia. Existe uma enorme quantidade de materiais plásticos com características distintas que permite que se adaptem a um grande número de utilizações. A própria evolução do mercado exige a criação de novos materiais plásticos com características mais adaptadas a funções específicas ou a novas funções. Estas exigências criam uma rápida expansão da indústria produtora e transformadora.

A nível mundial, o consumo por peso de materiais plásticos, ultrapassou o consumo da maior parte dos metais (figura I.1).

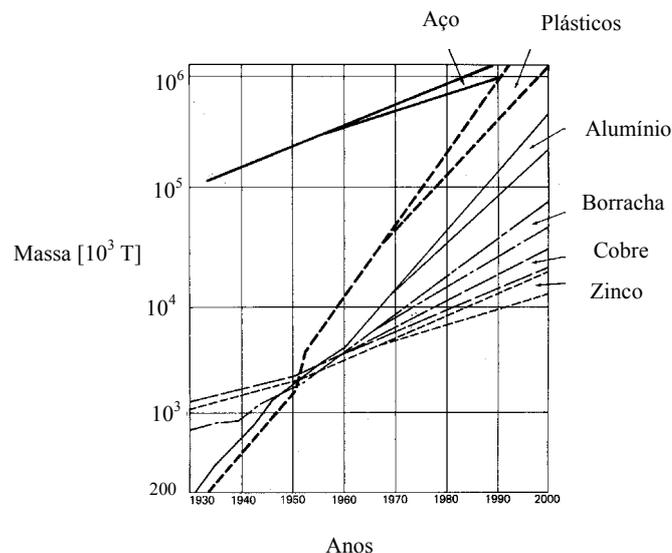


Figura I. 1 – Consumo mundial de materiais (em massa) [1].

No processamento e transformação de materiais plásticos as superfícies dos moldes e da maquinaria que ficam em contacto com plástico quente estão sujeitos a um ambiente hostil, como meios corrosivos, abrasivos, erosivos, sujeitos a tensões, com temperaturas medianamente elevadas ou uma combinação destes factores. Sob estas

condições podem surgir alterações importantes na superfície desses moldes e nos componentes das máquinas extrusoras ou de injeção que entram em contacto com o plástico fundido. Estas alterações podem afectar o funcionamento do sistema e provocam gradativamente uma diminuição da qualidade do produto, com todas as repercussões que isso pode ter na economia da unidade de produção. É conveniente que a superfície das peças que estarão em contacto com o plástico fundido sejam resistentes ao desgaste abrasivo e erosivo, mas também possuam uma adequada resistência à corrosão.

Pode dizer-se que há quatro factores que influenciam o desgaste e a corrosão durante o processamento: a composição da matéria prima, as condições de processamento, a forma ou “*design*” do equipamento e a escolha dos materiais ou tratamentos de superfície do equipamento [2,3]. Não cabe nos objectivos deste trabalho o estudo dos três primeiros factores, mas tentar-se-á apresentar uma contribuição relativamente à longevidade das superfícies que entram em contacto com o plástico fundido.

Os componentes das máquinas de processamento de plásticos e os moldes são normalmente sujeitos a tratamento térmico ou revestidos para permitir que a resistência ao desgaste e à corrosão sejam maiores. Os meios de protecção de superfícies dependem do material a processar, mas os mais utilizados hoje em dia no processamento de materiais plásticos estão resumidos na tabela I.1.

A nitruração talvez seja o processo mais importante para aumentar a resistência ao desgaste das superfícies que entram em contacto com o plástico fundido. Este processo consiste em fazer um tratamento térmico, entre 500 e 540 °C numa atmosfera de azoto ou amónia, ficando assim a superfície enriquecida em azoto. A dureza desta camada nitrurada (de poucas dezenas de μm até ao mm) é cerca de 63 Rockwell C, o que corresponde a cerca de 8 GPa e apresenta uma grande resistência à abrasão [1]. O aço temperado tem cerca de 60 Rockwell C (cerca de 7 GPa). O maior problema neste tipo de tratamento é a possibilidade de existirem tensões que vão danificar a peça ou o molde. Estas tensões podem ser originadas pela geometria da peça, pelo tratamento térmico, pela maquinaria, polimento, soldaduras ou combinações destes factores que provoquem um aquecimento não uniforme da peça.

Tab. I.1 – Revestimentos e tratamento de superfícies de moldes [1,4].

PROCESSO	MATERIAL	APLICAÇÃO	OBJECTIVO
Revestimento por impacto	WS ₂	Em qualquer metal	Reduzir o atrito e o desgaste metal-metal com filme seco – não migrante.
	C	Em qualquer metal	Redução da colagem do plástico à superfície (“ <i>sticking</i> ”).
Deposição electrolítica “ <i>electroplating</i> ”	Crómio duro	Aço, Ni, ligas de Cu	Protege polimento, reduz desgaste e resiste à corrosão (excepção feita aos plásticos com Cl e F).
	Au	Ni, Latão	Protege da corrosão.
	Ni	Aço, ligas de Cu	Resistente à corrosão excepto compostos com enxofre, melhora a ligação sobre crómio e repara moldes usados.
Deposição química (“ <i>Electroless plating</i> ”)	Ni	Aço	Protege as superfícies (não de moldes) contra ferrugem (“ <i>rust</i> ”).
	Níquel-fósforo	Aço e Cu	Resistente à corrosão e desgaste.
Nitruração	N ₂ ou NH ₃	Alguns aços	Aumenta a resistência à corrosão, ao desgaste. É uma alternativa à electrodeposição de crómio e de níquel.
Nitruração em meio líquido	Banho patenteado	Todas as ligas ferrosas	Aumenta a lubrificação e reduz os arranhões.
Anodização	Oxidação electrolítica	Al	Aumenta a dureza da superfície e aumenta a resistência à corrosão e ao desgaste.
Pulverização catódica	TiN, TiBN, CrN	Essencialmente aços	Aumento da dureza e resistência à corrosão e desgaste.

Revestimento com crómio duro também é muito usado. O crómio duro tem, em média, uma dureza entre 66 Rockwell C (cerca de 8.8 GPa) e 70 Rockwell C (cerca de 10.7 GPa), é frágil, geralmente está em tracção e tem uma boa resistência à corrosão relativamente a um grande número de agentes corrosivos. Na electrodeposição do crómio a distribuição de corrente varia com a forma geométrica da amostra a revestir e conseqüentemente a espessura não é homogénea. Este tipo de revestimento tem uma excelente resistência à abrasão, à erosão e à formação de cavidades (“*cavitation*”). Uma dureza apropriada obtém-se a partir de espessuras da ordem dos 20 µm. No entanto, o aumento da espessura tem tendência a criar fendas devido a fortes tensões. Este facto faz

diminuir a resistência à corrosão, pois um agente corrosivo líquido ou gasoso pode penetrar até ao substrato, criando corrosão intersticial. Pode limitar-se este problema pela pré-deposição de níquel ou uma camada de crómio fina mas densa. Este tipo de revestimento minimiza a colagem do produto processado ao molde. O crómio duro é atacado pelo ácido clorídrico libertado no processamento por injeção do PVC. Este processo de tratamento de superfície é agressivo do ponto de vista ambiental.

A niquelagem não electrolítica é um processo químico de deposição. Dá origem a uma camada de níquel com uma espessura homogénea com cerca 20 μm . Esta característica permite manter a tolerância, o que não acontece com os outros processos de deposição de metais. Tem uma dureza de cerca de 48 Rockwell C (cerca de 4.9 GPa) mas que pode ser aumentada até 68 Rockwell C (cerca de 9.6 GPa) por tratamento térmico. Este tratamento previne a corrosão e protege as superfícies em contacto com água, PVC ou outros materiais corrosivos, embora também seja agressivo do ponto de vista ambiental.

O ouro tem a vantagem de ser nobre, portanto resistente à corrosão, e faz barreira ao hidrogénio. Protege as superfícies do PVC e dos compostos fluorocarbonados. Evita a perda de brilho (“*tarnishing*”), a descoloração e a oxidação da superfície de moldes. Uma camada de ouro com cerca de 1 μm é suficiente para este tipo de protecção, no entanto o ouro tem as desvantagens de não ser duro e encarecer substancialmente o processo. O mesmo se passa relativamente ao uso de prata ou platina.

A carburação faz-se por tratamento térmico da superfície (entre 870 e 1010 $^{\circ}\text{C}$) na presença de carbono sólido, atmosfera rica em compostos de carbono ou sais líquidos. Tal como a nitruração a dureza é fortemente aumentada e as vantagens e desvantagens são as mesmas daquele processo.

Pode revestir-se as superfícies por sinterização de carboneto de titânio. O componente a ser revestido é aquecido até à temperatura de sinterização e depois é mergulhado no pó de carboneto de titânio, retirado e aquecido até temperaturas mais elevadas para sinterizar o revestimento ao componente.

Há outros processos que não utilizados frequentemente para preparar as superfícies para determinados meios. O politetrafluoretileno (PTFE) é usado para revestir superfícies electrodepositadas como as de crómio duro. Este tratamento diminui o atrito e evita a colagem do polímero processado, enquanto se mantém as características da superfície electrodepositada. O PTFE infiltra-se nos poros do revestimento base melhorando a capacidade de resistir à corrosão.

Mais recentemente tem-se investigado o uso de nitretos ou carbonitretos metálicos para protecção das superfícies do contacto com os plásticos quentes, nomeadamente revestimentos baseados em titânio, essencialmente TiCN [1], TiN [3] e TiBN [5], produzidos por técnicas PVD. O bom desempenho destes materiais cerâmicos tem contribuído para o aumento da sua utilização em aplicação diversas.

Nenhum dos tratamentos clássicos referidos anteriormente é o ideal para resolver todos os problemas. De um modo geral os processos que actualmente se usam para proteger as superfícies são ambientalmente agressivos. Técnicas PVD são em princípio as mais limpas deste ponto de vista. Este é um dos factores que nos influencia para estudar as potencialidades, a nível de comportamento, de revestimentos duros e quimicamente estáveis, depositados por técnicas PVD. Estas técnicas de deposição de revestimentos podem proteger a superfície de um modo mais abrangente.

I.1 – Deposição física em fase de vapor (PVD)

Nos processos PVD os átomos ou moléculas são transferidos de uma fonte para um substrato. Os processos PVD mais utilizados industrialmente são a evaporação, em que a fonte está fundida e os átomos são emitidos por meios térmicos, ou pulverização, em que a fonte está no estado sólido (alvo) e os átomos são emitidos por impacto de iões.

A técnica de deposição usada para produzir os revestimentos estudados neste trabalho foi a pulverização catódica reactiva em magnetron utilizando fontes de corrente contínua (DC) ou de radio-frequência (RF).

A deposição por pulverização catódica é uma técnica limpa do ponto de vista do ambiente. Pode ser necessário dispendir algum tempo até que os revestimentos depositados se apresentem optimizados para a função que se pretende que desempenhem, mas a técnica permite um bom controlo nas características dos revestimentos e na espessura pretendida. É um processo que utiliza baixas pressões de trabalho (no nosso caso pressões da ordem dos 10^{-1} Pa). As reacções químicas podem suceder no caso da pulverização reactiva, quando ao gás inerte se adiciona outro gás. Neste caso processam-se reacções entre o gás reactivo e o material do alvo. Pode variar-se a composição do filme alterando o fluxo do gás reactivo, no entanto a relação entre o fluxo

do gás reactivo e a composição do filme não é linear exibindo normalmente histerese. Há uma interdependência complexa entre os vários parâmetros de deposição.

Esta técnica de deposição origina normalmente um crescimento colunar e também causa frequentemente o aparecimento de defeitos do tipo poros ou do tipo grânulos. Estes defeitos poderão ser controlados através das condições de deposição, da geometria da câmara ou do tipo de revestimento.

I.2 – Nitretos metálicos

Os nitretos dos metais de transição provaram ser extremamente duros, enquanto mantém a tenacidade do componente, com baixo coeficiente de atrito, excelente adesão, bom comportamento deslizante e com condutividade eléctrica e térmica relativamente elevada. Estes nitretos enquanto na forma sólida, são frágeis e susceptíveis à fractura, mas quando utilizados como revestimentos perdem a sua fragilidade e conformam-se à tenacidade do material de base.

Quando depositados por técnicas PVD, protegem as superfícies contra o desgaste abrasivo e adesivo [6].

Além destas características os nitretos dos metais de transição são estáveis e razoavelmente inertes sob o ponto de vista químico. Se os revestimentos possuírem poucos defeitos, ao serem depositados sobre aços devem garantir uma boa resistência à corrosão. A deposição destes nitretos sobre aços inoxidáveis deve aumentar a resistência à corrosão.

O comportamento deste tipo de materiais no que se refere à corrosão depende bastante da qualidade do revestimento que por sua vez depende das condições de deposição. A presença de defeitos, como poros ou fendas, afecta significativamente o desempenho destes sistemas, principalmente no que diz respeito à sua resistência à corrosão [7]. A própria microestrutura, espessura ou tipo de substrato podem comprometer irremediavelmente as funções que se pretende que o revestimento desempenhe.

Para minimizar o problema da presença de poros que possam permitir a penetração de agentes agressivos até ao substrato, causando corrosão intersticial, podem produzir-se revestimentos com condições de deposição apropriadas, mas há outras

sugestões na literatura como a deposição de intercamada metálica entre o substrato e o revestimento de nitreto, revestimentos multicamada ou revestimentos com composição a variar gradativamente (ver capítulo 2).

Há diversos nitretos metálicos que apresentam características muito interessantes. Neste trabalho, os revestimentos produzidos são baseados no nitreto de crómio. Este tipo de revestimentos já provaram ter dureza elevada e resistência à corrosão [8].

I.3 - Objectivos e abordagem do trabalho apresentado nesta tese

Na indústria de processamento de plásticos as técnicas de protecção das superfícies de moldes ou maquinaria podem ser ambientalmente agressivas e não garantem uma protecção universal relativamente a agentes mecânica ou quimicamente agressivos. No trabalho que deu origem a esta tese, foram produzidos por pulverização catódica reactiva em magnetron, revestimentos baseados no nitreto de crómio, com o objectivo de poderem vir a ser utilizados em máquinas extrusoras ou de injeção de plásticos. Há algumas questões que surgem ao enfrentarmos a tarefa de produzir e testar estes revestimentos.

1 - Qual a influência da morfologia e microestrutura dos revestimentos nas propriedades mecânicas e no desempenho em meios agressivos?

2 - De que modo a densidade dos revestimentos, ou propriedades mecânicas (adesão, tensões residuais, dureza, módulo de Young) influenciam a resistência à corrosão e ao desgaste?

3 - Até que ponto os defeitos do tipo poros ou do tipo grânulos, que normalmente aparecem quando se usam técnicas PVD, afectam a resistência à corrosão dos revestimentos?

4 - Qual o mecanismo de corrosão dominante no processamento de alguns polímeros que são agressivos do ponto de vista químico, nomeadamente a poliamida 66 (PA66), ou a presença de HCl no processamento do PVC? Qual o mecanismo das reacções químicas que ocorrem à superfície do revestimento?

5 - Quais as consequências, em termos de propriedades mecânicas e desempenho em meios quimicamente agressivos, ao se intercalarem camadas duras de nitreto de crómio com camadas metálicas dúcteis? Qual a consequência em termos de resistência ao desgaste e à corrosão?

6 – Até que ponto os testes de desgaste efectuados a temperatura ambiente e a 300 °C, ajudam a prever o comportamento dos revestimentos em condições reais de processamento de materiais plásticos, uma vez que este processamento se processa a temperaturas medianamente elevadas?

7 – Será que os testes de corrosão aquosa a temperatura ambiente e de corrosão a quente fornecem indicações sobre a resistência à corrosão destes revestimentos durante o processamento de materiais plásticos?

8 - Existe um ganho real em termos de protecção de superfícies no processamento de plásticos, se os processos tradicionais de protecção forem substituídos por revestimentos produzidos por técnicas PVD? Para este último ponto foi desenvolvido uma técnica de desgaste acelerado de superfícies em contacto com o plástico aquecido, devido aos testes em condições reais serem muito demorados (anos) e serem pouco controláveis.

Estas questões foram colocadas após a programação do trabalho e durante a fase experimental. Pretende-se que as repostas surjam em consequência dos testes a que as amostras foram submetidas e cujos resultados serão apresentados ao longo desta tese. Em concreto, o capítulo 1 é dedicado a uma breve descrição das técnicas de deposição, caracterização e análise que foram utilizadas. Referências a trabalhos efectuados com revestimentos cerâmicos em geral, e de nitreto de cromo em particular são abordadas no capítulo 2. O capítulo 3 refere as condições de deposição e indica a composição e espessura dos diferentes revestimentos produzidos. No capítulo 4 caracteriza-se estruturalmente os revestimentos. No capítulo 5 apresentam-se algumas propriedades mecânicas dos revestimentos produzidos e também resultados de ensaios de desgaste. O capítulo 6 evidencia o comportamento das amostras nos teste de corrosão acelerados a que foram sujeitas. No capítulo 7 apresentam-se os resultados obtidos nos testes de processamento em máquina de injeção de polímeros. Nas Considerações Finais e Conclusões dão-se respostas resumidas às oito questões apresentadas nesta Introdução e obviamente retiram-se as conclusões deste trabalho.

Bibliografia

1. Dominick V. Rosato, Donald V. Rosato, Injection Molding Handbook, Van Nostrand Reinhold, New York, 1986.
2. P. Volz, "Verschleiß in der Kunststofftechnologie"; Lagebericht, Kunststoffe, 69 (11), 758 (1979).
3. G. Paller, B. Matthes, W. Herr, E. Broszeit, Materials Science and Engineering, A140, 647 (1991).
4. J. H. DuBois, W. I. Pribble, Plastic Mold Engineering Handbook, Van Nostrand Reinhold, New York, 1978.
5. B. Matthes, E. Broszeit, K. H. Kloos, Surface and Coatings Technology 57, 97 (1993).
6. C. Friedrich, G. Bergh, E. Broszeit, K.-H. Kloos, Surface & Coatings Technology, 74-74, 279 (1995).
7. Y. Massiani, A. Medjahed, P. Gravier, J. P. Crousier, Thin Solid Films, 217, 31 (1992).
8. A. Schröer, W. Ensinger and G. K. Wolf, Materials Science and Engineering, A140, 625 (1991).

Capítulo 1

Breve descrição das técnicas de deposição, caracterização e análise dos revestimentos.

*The known is finite, the unknown infinite;
Intellectually we stand in an islet in the midst
of an illimitable ocean of inexplicability.
Our business in every generation
is to reclaim a little more land.*

T. H. Huxley

Pretende-se neste capítulo fornecer informação sobre as técnicas utilizadas na produção dos revestimentos e na caracterização ou análise as amostras. Não se pretende fazer uma descrição exaustiva, mas simplesmente uma breve descrição dessas técnicas.

1.1 - Técnicas de deposição

Utilizou-se a pulverização catódica reactiva por magnetão para produzir os revestimentos. Esta técnica apresenta algumas vantagens relativamente a outras técnicas utilizadas para revestir moldes ou partes de máquinas injectoras ou extrusoras, nomeadamente:

- Ser limpa do ponto de vista ambiental;

- Não ser um processo térmico ou químico, mas sim um processo onde existe troca de momento entre iões do plasma e átomos do alvo, mas também entre os átomos e iões e a superfície do substrato ou das camadas de filme já depositadas. Neste processo, a energia dos átomos a depositar é relativamente elevada;
- Facilidade em controlar a espessura dos revestimentos;
- Homogeneidade de espessura em superfícies planas;
- Boa adesão;
- Taxas de deposição relativamente elevadas,

Algumas desvantagens poderão ser:

- Custo do equipamento, principalmente devido aos acessórios para produção de vácuo;
- Por vezes são detectados poros ou aglomerados nos revestimentos;
- Normalmente os revestimentos possuem uma estrutura colunar, o que pode afectar o seu comportamento em termos de resistência à corrosão;
- Dificuldade de depositar com homogeneidade suficiente em peças de forma complexa.

A pulverização catódica (não reactiva) é um processo onde há transferência do material do alvo para o substrato, devido ao bombardeamento por iões (normalmente de Argon) e onde as reacções químicas não estão presentes. Se ao gás inerte for adicionado um gás reactivo, promovem-se reacções químicas entre os átomos de que o alvo é constituído e os átomos do gás. Esta variante é designada por pulverização catódica reactiva. Enquanto no primeiro caso temos um processo PVD clássico, no segundo caso, devido à existência de reacções químicas, temos um processo que é referido frequentemente como PVD reactivo. Por vezes há incorporação de gás no revestimento, o que é um apontado como um dos factores que origina o aparecimento de tensões residuais de compressão.

Para a deposição de revestimentos baseados no nitrato de cromo foi utilizada a pulverização catódica reactiva em magnetron. Uma descrição mais detalhada do processo de deposição é feita no capítulo 3.

1.2 – Técnicas de Caracterização e Análise

1.2.1 - Espectrometria de Retrodispersão de Rutherford (RBS) [1]

Esta técnica experimental é utilizada para determinar a composição das amostras. Para a maior parte dos casos é uma técnica que pode ser considerada não destrutiva. Ao bombardear a amostra com núcleos leves de alta energia (0.5 a 3 MeV), uma pequena fracção das partículas incidentes colidem com núcleos de átomos da amostra e são retrodifundidos. Este facto é devido à repulsão coulombiana entre os núcleos que, do ponto de vista da mecânica clássica, pode ser analisada como um uma colisão elástica. A energia das partículas retrodifundidas num determinado ângulo é usada para determinar a massa dos átomos alvo. A detecção e a análise da distribuição de energias das partículas retrodifundidas permite obter uma composição quantitativa e em profundidade da amostra.

Para analisar a composição das amostras (depositadas sobre aço inoxidável AISI 316) usou-se feixe de iões He^+ criado por um acelerador de iões do tipo Van De Graaff. Sendo a profundidade de análise permitida por esta técnica entre cerca de 100 e 1000 nm, permite-nos obter informação sobre a composição dos revestimentos.

1.2.2 - Espectroscopia de Raios-X por Dispersão de Energia (EDX) [2]

Quando um átomo é bombardeado com electrões de alta energia (10 a 50 keV), produzem-se raios-X provocados pela remoção de electrões de níveis de energia internos desse átomo. As lacunas criadas vão ser ocupadas por electrões de níveis externos que, ao se desexcitarem, emitem radiação-X com energia igual à diferença de energia entre os níveis de partida e chegada. Estes fotões são característicos para cada elemento e, ao medir a sua energia, pode obter-se informação sobre a composição da amostra.

Este processo dá, de um modo geral, uma informação qualitativa da composição, mas é possível obter informação quantitativa usando uma referência. A profundidade de análise varia entre cerca de 50 e 2000 nm, podendo ser um pouco superior e o volume analisado é da ordem de $1 \mu\text{m}^3$. A superfície das amostras a analisar deve ser plana e polida. Esta técnica só permite detectar elementos a partir do Boro.

Como a profundidade de análise ultrapassa normalmente a espessura dos filmes, uma análise exacta da composição dos revestimentos de nitreto de cromo, depositados sobre aço inoxidável, por este processo é quase impossível.

1.2.3 - Espectroscopia de Fotoelectrões por Raios-X (XPS, ESCA) [1-7]

Esta técnica permite obter informação qualitativa e quantitativa sobre os elementos presentes na superfície de uma amostra sólida e também sobre as suas ligações químicas. A profundidade de análise situa-se entre cerca de 0.5 e 5 nm e a área de análise entre 1 e 14 mm². A informação sobre a composição é obtida devido à incidência na superfície da amostra de raios-X, normalmente provenientes de Mg (K_α – 1253.6 eV) ou Al (K_α - 1486.6 eV). Esta radiação é suficientemente energética para causar a emissão de electrões provenientes dos átomos da superfície das amostras. Ao medir a energia destes electrões pode calcular-se a sua energia de ligação e identificar o elemento a que pertence:

$$E_k = h\nu - E_b - \Phi \quad (1.1)$$

Na expressão anterior E_k é a energia cinética do fotoelectrão, $h\nu$ a energia característica do fotão incidente, E_b a energia de ligação do electrão, e Φ uma função de trabalho que depende do espectrómetro e da amostra. Uma das grandes vantagens desta técnica é o facto de E_b depender do estado de oxidação do átomo a que pertence o electrão e também dos átomos vizinhos. Estas pequenas variações da energia de ligação permitem obter informação acerca das ligações químicas.

1.2.4 - Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM) [2]

É uma técnica que permite o estudo da topografia de sólidos podendo conseguir-se ampliações de várias centenas de milhares de vezes. Um feixe de electrões (10 a 50 keV) incide na amostra varrendo a sua superfície. Das várias interacções resulta a emissão, a partir da superfície, de electrões (retrodifundidos e secundários) e fotões. Parte dos electrões são

colhidos por detectores cuja saída é usada para modular o brilho de um tubo de raios catódicos. Existe sincronismo entre o varrimento do feixe primário com o varrimento do tubo de raios catódicos. Cada ponto da superfície onde o feixe incide é visualizado imediatamente no ponto correspondente do monitor. Os electrões secundários fornecem indicações sobre a topografia. O contraste na imagem obtida a partir dos electrões retrodifundidos são consequência das diferenças de composição. Como um microscópio electrónico de varrimento é normalmente usado em conjunção com uma sonda de microanálise de electrões (EPMA), os fotões de raios-X emitidos são usados para determinar a composição da amostra (ver EDX, EPMA).

1.2.5 - Espectroscopia de Electrões Auger (AES, SAM) [1,2,4,8]

É uma técnica de análise da composição da superfície. A profundidade de análise é da ordem dos 1 a 5 nm. Uma vantagem desta técnica é a de permitir uma grande resolução espacial (área de análise da ordem dos 10^{-6} mm²). Electrões incidentes na amostra (1 a 20 keV) criam lacunas nos níveis electrónicos internos dos átomos da superfície da amostra, que são preenchidas por electrões de níveis mais energéticos. A energia libertada nesta transição pode dar-se pela emissão de raios-X característicos ou pela ejeção de um segundo electrão (electrão Auger – 20 a 2000 eV). A energia destes electrões é característica para cada elemento, o que permite uma identificação dos elementos que compõem a superfície.

1.2.6 - Microscopia de Força Atómica (AFM) [3,9,10]

Esta técnica permite obter imagens tridimensionais com ampliações da ordem de grandeza de 10^9 vezes da superfície das amostras. Uma ponta está montada numa alavanca muito sensível e é usada para fazer o varrimento de zonas da superfície das amostras obtendo-se imagens da topografia da superfície (ver figura 1.1) com uma resolução quase atómica.

Essa ponta fica muito próxima da superfície, sem que se chegue a estabelecer contacto. As imagens obtidas por esta técnica aparecem em consequência das interacções entre os átomos da ponta e os átomos da superfície. Essas interacções são repulsivas e fazem mover a alavanca. Esse movimento é detectado por um feixe laser que é reflectido na alavanca e incide num fotodetector de quatro sectores. A diferença de intensidade da luz nesses sectores é

função do movimento da alavanca. A relação entre este movimento e a força necessária para o causar é dada pela lei de Hook:

$$F = - kx \quad (1.2)$$

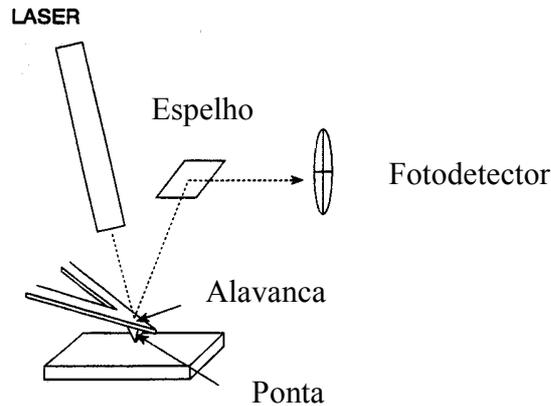


Figura 1.1 - Esquema do sensor de força no microscópio de força atômica.

É tecnologicamente possível produzir alavancas com uma constante elástica de 1 N/m. Podendo medir-se movimentos com uma amplitude menor que 1 Å, podem detectar-se forças menores que 1 nN.

1.2.7 - Difracção de Raios-X (XRD) [2]

É uma técnica que permite estudar o estado cristalino de sólidos em geral, ou dos revestimentos produzidos em particular. Pode analisar-se a microestrutura, obter informações sobre orientação e tamanho dos cristais, parâmetros de rede, tensões internas, identificação de fases, entre outras possibilidades [11]. Radiação-X monocromática incide na amostra e a interferência construtiva da radiação reflectida ou difractada nos planos cristalinos presentes na amostra traduz-se no aparecimento de um pico de difracção. Para um conjunto de planos cristalinos com índices de Miller (hkl), a condição para se observar interferência construtiva é traduzida pela lei de Bragg (1.3) [12] que relaciona o comprimento de onda da radiação-X (λ), o ângulo entre o feixe incidente e o plano de Bragg responsável pela difracção (θ) e a distância entre planos cristalinos (d_{hkl}):

$$2 d_{hkl} \sin \theta = n \lambda \quad (1.3)$$

sendo n a ordem da difracção. A variação do ângulo de incidência do feixe sobre a amostra permite a detecção dos picos referentes aos planos cristalinos presentes na amostra.

As amostras foram estudadas num difractómetro com arranjo θ - 2θ acoplado (sistema tradicional para amostras em pó), no qual quando a amostra roda de um ângulo θ , o detector roda simultaneamente 2θ . Obtiveram-se padrões de difracção no intervalo $30^\circ < 2\theta < 80^\circ$.

Nesta geometria os picos de difracção detectados correspondem a planos (hkl) paralelos à superfície da amostra. A radiação usada foi a $\text{CuK}\alpha$. O difractómetro não possuía filtro para separar a componente $\text{K}\alpha_1$, de modo que os difractogramas obtidos apresentam o resultado das difracções das duas componentes ($\lambda (\text{CuK}\alpha_1) = 1.54056 \text{ \AA}$ e ($\lambda (\text{CuK}\alpha_2) = 1.54439 \text{ \AA}$).

1.2.8 - Microscopia Óptica

A superfície das amostras foi sempre observada com um microscópio óptico de reflexão. O aparelho utilizado permite ampliações desde 50 até 500 vezes. Este aparelho, ao qual se adaptou uma câmara de vídeo CCD, foi utilizado em conjugação com um programa de análise de imagem. O tratamento das imagens permitiu quantificar os defeitos existentes na superfície das amostras.

1.2.9 - Teste da calote (“Ball cratering”)

A espessura dos revestimentos foi obtida pela utilização da técnica que produz uma cratera na superfície do compósito devido ao rolamento de uma esfera de raio (R) conhecido (figura 1.2 (a)).

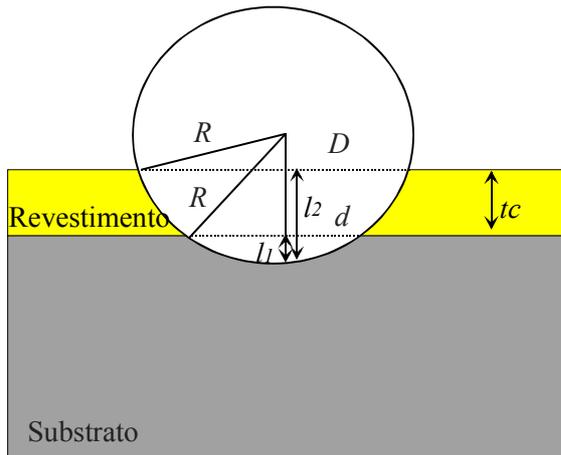
A observação microscópica da área do desgaste permite visualizar a zona de erosão e distinguir a parte que diz respeito ao revestimento e a parte correspondente ao substrato (figura 1.2(b)).

Da figura 1.2(a) verificamos que a espessura do revestimento (t_C) é dada por:

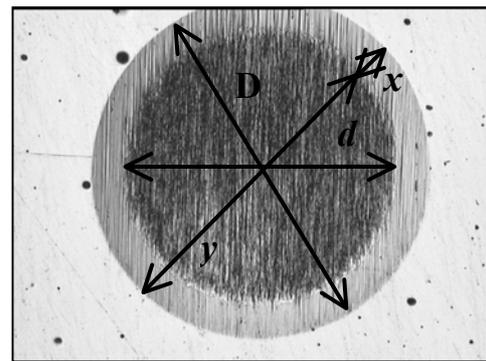
$$t_C = l_2 - l_1 \quad (1.4)$$

e pode ser calculada do seguinte modo:

$$\begin{cases} (R-l_1)^2 + \left(\frac{d}{2}\right)^2 = R^2 \\ (R-l_2)^2 + \left(\frac{D}{2}\right)^2 = R^2 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} l_1 = \frac{d^2}{8R} \\ l_2 = \frac{D^2}{8R} \end{cases} \Rightarrow t_c = \frac{D^2 - d^2}{8R} \quad (1.5)$$



(a)



(b)

Figura 1.2 – Teste da calote: (a) esquema representando o processo de erosão; (b) fotografia da zona de desgaste de uma das amostras obtida com microscópio óptico (50X).

O erro na determinação da espessura é 8%. K. Holmerg e A. Matthews [13] apresentam a seguinte equação para a determinação da espessura pelo teste da calote:

$$t_c = \frac{xy}{2R} \quad (1.6)$$

em que x e y são as medidas representadas da figura 1.2(b). Os resultados obtidos através da equação 1.5 e 1.6 são coincidentes. Do ponto de vista experimental as distâncias D e d são medidas com maior rigor.

1.2.10 - Perfilometria

O desgaste nas amostras foi feito por triangulação por laser. Ao movimentar o suporte do laser sobre a amostra numa só direcção, o perfil da pista de desgaste é registado graficamente. Para cada pista de desgaste nas amostras testadas efectuaram-se registos de perfis em cinco posições diferentes.

1.3 – Testes de Corrosão

1.3.1 - Ensaios de corrosão electroquímica

Efectuaram-se medidas de potencial em circuito aberto (OCP), de polarização e de resistência de polarização. Usou-se como referência um Eléctrodo Padrão de Calomelanos (SCE). Como eléctrodo auxiliar utilizou-se platina. As medidas foram controladas por um potenciostato. Uma área da superfície das amostras correspondente a um círculo com 1 cm de diâmetro (0.785 cm^2) foi posta em contacto com uma solução de HCl de concentração 1 M. A montagem experimental para a obtenção das curvas de polarização está esquematizada na figura 1.3. Nos ensaios OCP é apenas medida a diferença de potencial entre a amostra e o eléctrodo de referência.

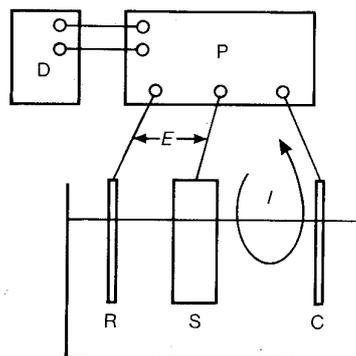


Figura 1.3 - Esquema da montagem para obtenção das curvas de polarização [14]: S - amostra, R - eléctrodo de referência, C - eléctrodo auxiliar, P - potenciostato, D - unidade de controle

O potencial em circuito aberto (entre a amostra e o eléctrodo de referência) mediu-se durante uma hora. Estes testes decorrem em condições de equilíbrio, para descrever o equilíbrio termodinâmico de um sistema electroquímico.

As medidas de polarização baseiam-se na aplicação de uma carga eléctrica externa. As amostras produzidas foram testadas por aplicação de um potencial variável no tempo (ensaios potenciodinâmicos). Nestas experiências, há três eléctrodos envolvidos: a amostra (eléctrodo de trabalho), um eléctrodo de referência (SCE) e um eléctrodo contador ou auxiliar (de platina). A corrente circula entre a amostra e o eléctrodo auxiliar enquanto o potencial da amostra vai variando devido à acção do potenciostato. A taxa de variação de potencial nestes ensaios foi de 15 mV/min, desde um potencial de -800 mV até 500 mV e em alguns casos até 800 mV. Estes ensaios de polarização potenciodinâmica terminavam automaticamente se a intensidade de corrente atingisse o valor de 5 mA.

As curvas densidade de corrente em função do potencial obtidas a partir das medidas polarização permitem o cálculo da densidade de corrente de corrosão, usando a extrapolação de Tafel. Num processo dominado por transferências de carga, as curvas da densidade de corrente/polarização são dadas por:

$$i = i_{corr} \left[\exp\left(\frac{2.3\eta}{\beta_A}\right) - \exp\left(-\frac{2.3\eta}{\beta_C}\right) \right] \quad (1.7)$$

Nesta expressão i é a densidade de corrente, i_{corr} é a densidade de corrente de corrosão, η é a polarização, ou seja, a diferença entre o potencial da amostra e o potencial da amostra quando a corrente é nula ($E-E_{corr}$), β_A e β_C são os declives de Tafel anódico e catódico. Na figura 1.4 está representada a polarização em função do logaritmo da densidade de corrente. A extrapolação de Tafel das relações lineares entre o logaritmo da densidade de corrente e polarização para o potencial de corrosão permite obter a densidade de corrente de corrosão do processo.

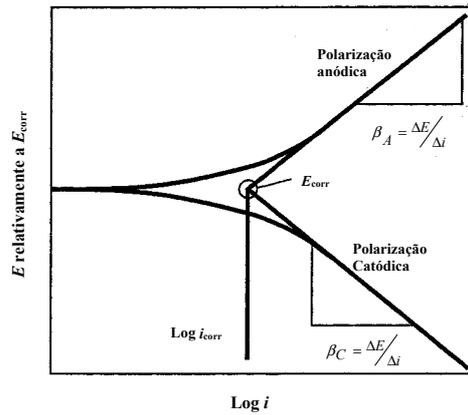


Figura 1.4 - Determinação da densidade de corrente de corrosão por extrapolação de Tafel: β_C e β_A - coeficientes de Tafel catódico e anódico, i - densidade de corrente, i_{corr} - densidade de corrente de corrosão, E - potencial, E_{corr} - potencial de corrosão.

A medida da resistência de polarização (R_p) das amostras são baseadas no facto de que perto do potencial de corrosão as densidades de corrente anódica e catódica variam linearmente com a polarização [15,16]. A relação entre estas grandezas pode ser descrita como:

$$R_p = \frac{\beta_A \beta_C}{2.3 i_{corr} (\beta_A + \beta_C)} \quad (1.8)$$

Os valores da resistência de polarização das diversas amostras foram obtidos a partir dos testes potenciodinâmicos.

1.3.2 - Testes "corrodkote"

O teste "corrodkote" [17] foi desenvolvido e padronizado para avaliar o desempenho relativamente à corrosão de revestimentos electrodepositados (por exemplo: Cu/NiCr e Ni/Cr) [18]. Para se poder fazer comparação o teste "corrodkote" foi aplicado a estas amostras, embora elas tenham sido produzidas por técnicas PVD. Este teste consiste em aplicar sobre a superfície das amostras uma pasta de caulino contendo sais corrosivos provenientes de três soluções aquosas: uma de cloreto de ferro (III) hexa-hidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), outra de cloreto

de amónio (NH_4Cl) e outra de nitrato de cobre (II) tri-hidratado ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). Cada uma destas soluções tem uma concentração bem determinada. Esta pasta, depois de colocada sobre as amostras, deixa-se secar durante uma hora à temperatura ambiente com uma humidade relativa menor que 50%, após o que são colocadas na câmara de teste (ver figura 1.5).

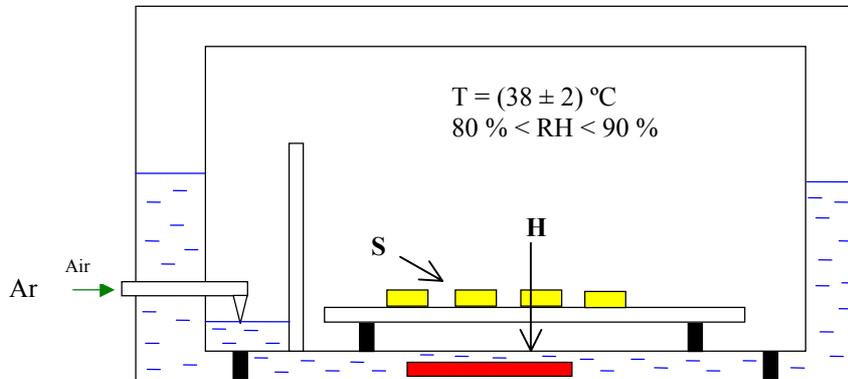


Figura 1.5 - Esquema da câmara de testes "Corrodokote": S - amostras; H - elemento de aquecimento.

As amostras ficam durante 16 horas na câmara a uma temperatura de $38^\circ\text{C} (\pm 2^\circ\text{C})$ e a uma humidade relativa entre 80 e 90%. No final do teste são lavadas com água corrente. Este ciclo é repetido até se detectarem defeitos, em forma de poros ou fracturas, nos revestimentos. Este teste pode causar fracturas no revestimento caso haja tensões internas excessivas.

1.3.3 - Ensaio de corrosão a temperatura elevada

A montagem experimental para este teste é constituída por um forno, que é atravessado por um longo tubo de vidro (ver figura 1.6). As amostras são colocadas no interior do tubo numa posição (B), a meio do forno. A posição (A) corresponde a um depósito que contém uma solução de HCl 36% e que é aquecida a cerca de 100°C , de modo a que ao longo do tubo passe um fluxo de vapor proveniente daquela solução de cerca de 100 sccm.

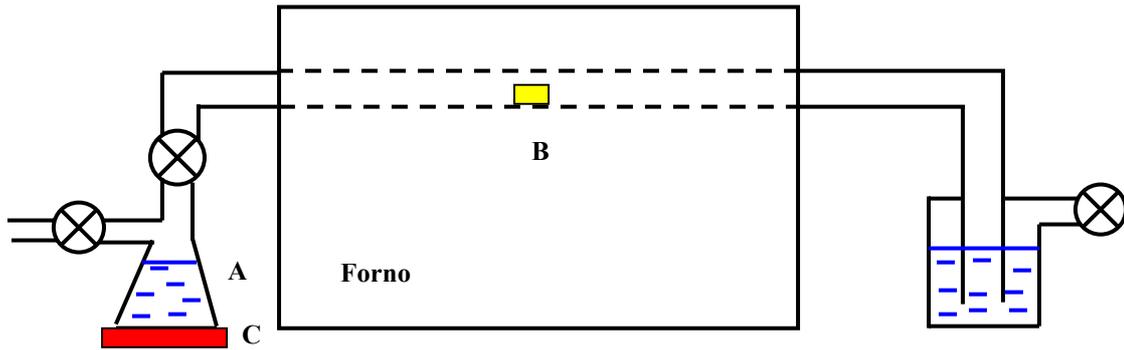


Figura 1.6 - Esquema da montagem experimental para os testes de corrosão a temperatura elevada: A - depósito com solução HCl 36%; B - amostras; C - elemento de aquecimento.

O teste consiste no aquecimento das amostras em atmosfera do laboratório até que se atinja uma temperatura estabilizada de 350 °C. Este processo tem a duração de uma hora. Nesse momento tem início a exposição das amostras ao fluxo proveniente de (A) durante uma hora. Após o teste as amostras arrefecem até à temperatura ambiente.

Este equipamento permitiu fazer dois tipos de teste:

- i) analisar a composição da superfície dos revestimentos, com auxílio de XPS, após o teste acima descrito e comparar com composição da superfície do mesmo revestimento antes do teste ter sido efectuado. Esta comparação permite compreender o mecanismo químico do processo de corrosão na superfície dos revestimentos;
- ii) repetir o teste descrito o número de vezes suficiente até que o revestimento esteja destruído.

1.4 – Técnicas para estudo de propriedades mecânicas e tribológicas

1.4.1 – Método da deflexão do substrato para o cálculo das tensões residuais

Os revestimentos depositados por técnicas PVD encontram-se normalmente sob um estado de tensão. As propriedades mecânicas e tribológicas dos revestimentos são fortemente influenciadas pelas tensões residuais (σ_R). Estas tensões resultam de uma componente extrínseca e uma intrínseca [19]:

$$\sigma_R = \sigma_{ext} + \sigma_{int} \quad (1.9)$$

A componente extrínseca (σ_{ext}) é atribuída à diferença entre o coeficiente de expansão térmica linear do revestimento (α_C) e do substrato (α_S) e pode ser calculada através da expressão 1.10 [20,21]:

$$\sigma_{ext} = \frac{E_C}{1 - \nu_C} (\alpha_C - \alpha_S) (T_d - T_r) \quad (1.10)$$

Em que E_C e ν_C são o módulo de Young e a razão de Poisson do revestimento respectivamente, T_d a temperatura de deposição e T_r a temperatura ambiente.

A componente intrínseca (σ_{int}) é causada essencialmente pelo processo de crescimento do filme durante a deposição e pela estrutura do substrato que vai condicionar a distribuição, orientação e tamanho dos cristais no revestimento.

Há fundamentalmente duas técnicas para medir tensões residuais:

- As que utilizam os padrões de XRD das amostras, sendo mais usado o método do $\sin^2 \psi$. Estas técnicas têm a vantagem de permitir medir todas as componentes da tensão no revestimento [22,23] e informar sobre a distribuição da deformação relativa (“strain”) em profundidade da amostra [24];
- As que se baseiam na curvatura ou deflexão do substrato. Estas técnicas tem a vantagem de serem fáceis de usar e pode não ser necessário conhecer as constantes elásticas do revestimento. Os resultados obtidos por estas técnicas têm uma excelente concordância com os resultados obtidos por técnicas de XRD [20,25].

As tensões residuais nos revestimentos produzidos foram calculadas usando a técnica que se baseia na deflexão do substrato. Se o substrato não for demasiado espesso, estas tensões podem provocar deflexões parabólicas nas amostras. A partir do módulo de Young e da razão de Poisson do revestimento e do substrato, da sua espessura e da curvatura das amostras, pode calcular-se a tensão residual através da fórmula de Hudson [26]:

$$\sigma_R = \frac{\left(t_s \frac{E_s}{1-\nu_s} + t_c \frac{E_c}{1-\nu_c} \right) \left[t_s \frac{E_s}{1-\nu_s} (3t_c^2 + t_s^2) + t_c \frac{E_c}{1-\nu_c} (3t_c^2 + t_s^2) \right]}{6t_s t_c \frac{E_s}{1-\nu_s} (t_c + t_s) r} \quad (1.11)$$

$$- \frac{t_s t_c \left(\frac{E_c}{1-\nu_c} + \frac{E_s}{1-\nu_s} \right)^2}{2 \frac{E_s}{1-\nu_s} (t_c + t_s) r}$$

ou de Senderoff [25,27]:

$$\sigma_R = \frac{E_s}{1-\nu_s} \frac{\left(t_s + \frac{E_c(1-\nu_s)}{E_s(1-\nu_c)} \right)^3}{6t_s t_c r} \quad (1.12)$$

Nestas expressões E_s e ν_s são o módulo de Young e a razão de Poisson do substrato respectivamente, t_s e t_c a espessura do substrato e do revestimento respectivamente, e r o raio de curvatura após a deposição.

Sendo a espessura dos substratos (em média cerca de 0.5 mm) muito superior à dos revestimentos (em média cerca de 3 μm) e sendo a dimensão lateral do compósito (cerca de 25 mm) muito superior à espessura total, é desnecessário fazer qualquer correcção devido ao módulo de Young do revestimento. Além disso não é simples afirmar qual o valor do módulo de Young de um revestimento (ver capítulo 5). Nestas condições é suficiente utilizar a equação de Stoney [20,28,29]:

$$\sigma_R = -\frac{E_s t_s^2}{6t_c (1-\nu_s)} \left(\frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} \right) \quad (1.13)$$

A curvatura das amostras foi medida antes e após a deposição, por triangulação por laser, em duas direcções ortogonais previamente definidas. Aos pontos obtidos experimentalmente efectuou-se um ajuste com um equação parabólica (Figura 1.7):

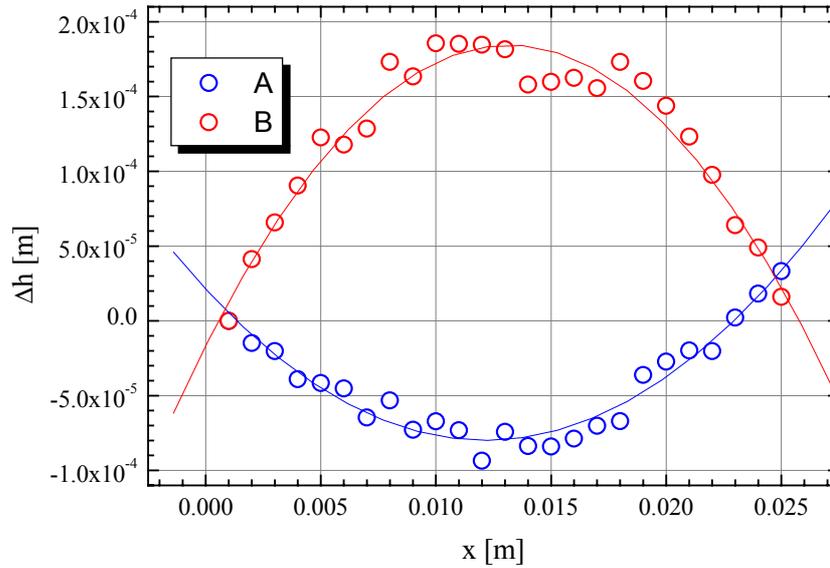


Figura 1.7 - Curvatura de uma amostra antes (A) e após (B) a deposição do revestimento medida ao longo do mesmo diâmetro: Δh - medida obtidas perpendicularmente à amostra; x - posições ao longo do diâmetro.

$$\Delta h = A_0 + A_1x + A_2x^2 + \dots \quad (1.14)$$

donde se obtém o raio de curvatura:

$$r = -\frac{1}{2A_2} \quad (1.15)$$

A partir daqui calculou-se a tensão residual em cada amostra, em cada uma das direcções ortogonais previamente definidas, usando a equação de Stoney. Os valores registados nas secções 4.3.4 e 5.1.1 deste trabalho são a média dos dois valores para cada amostra.

1.4.2 - Ondas acústicas de superfície induzidas por laser (SAW)[30,31]

Esta técnica foi utilizada para determinar o módulo de Young de alguns revestimentos na direcção paralela à superfície da amostra¹.

¹ As medidas foram efectuadas por Sandra Carvalho no laboratório da equipa que desenvolveu esta técnica, a equipa do Prof. D. Schneider, no Fraunhofer Institute for Material Physics and Surface Engineering, em Dresden.

Esta técnica consiste na incidência de pulsos laser sobre a superfície da amostra, que provocam ondas mecânicas que são detectadas por um transdutor piezoelétrico (ver figura 1.8). O decaimento das ondas está relacionado com o espaço que a onda percorre entre o ponto onde ocorre a excitação e o ponto de detecção. A profundidade de penetração das ondas é dependente da sua frequência [30]. Para filmes finos será necessário usar altas frequências, de modo a que a penetração seja reduzida, minimizando a possibilidade do substrato influenciar a informação obtida.

A velocidade de propagação das ondas de superfície num meio isotrópico é dada por [32]:

$$c = \frac{0.87 + 1.12\nu}{1 + \nu} \sqrt{\frac{E}{2\rho(1 + \nu)}} \quad (1.16)$$

em que E é o módulo de Young, ν a razão de Poisson e ρ a densidade do material testado.

Num sistema revestimento/substrato esta velocidade depende do módulo de Young, da razão de Poisson e da densidade do revestimento e do substrato, mas também da espessura do revestimento (t_c) e do comprimento de onda. Esta dependência pode ser descrita pela relação de dispersão [30]:

$$c = \frac{\omega}{k} = c(E_c, E_s, \nu_c, \nu_s, \rho_c, \rho_s, t_c/\lambda) \quad (1.17)$$

sendo ω a frequência angular e k o vector de onda.

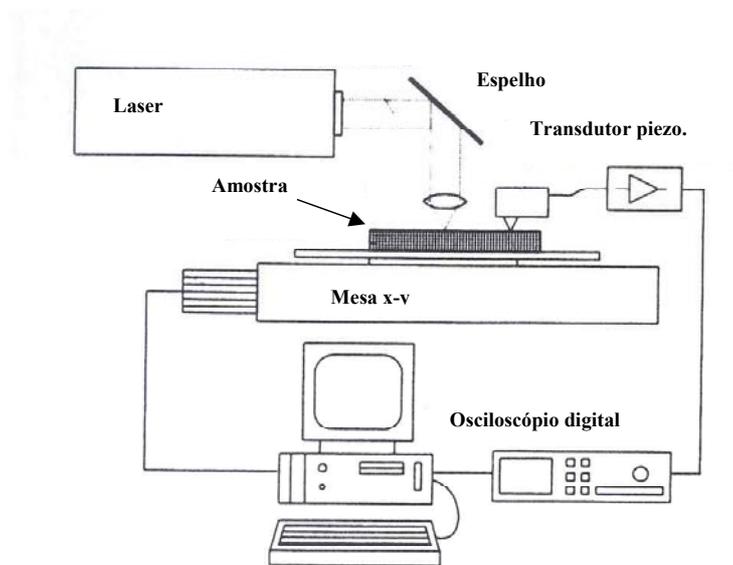


Figura 1.8 - Representação esquemática do equipamento de ondas superficiais [30].

Uma onda de superfície pode ser vista como uma sobreposição de ondas elásticas com diferentes frequências, o que significa também diferentes graus de penetração. A superfície do material influencia de modo diferente a velocidade de propagação destas ondas. Aumentando a distância entre a fonte do sinal acústico e o detector, o impulso detectado sofre um alargamento. Esta deformação permite retirar as informações sobre as características da amostra (densidade e/ou espessura e/ou módulo de Young). A dependência da velocidade da onda de superfície com a frequência (curva de dispersão experimental), pode ser obtida da relação:

$$c(f) = \frac{(x_2 - x_1)2\pi f}{\Phi_2(f) - \Phi_1(f)} \quad (1.18)$$

em que x_i são as distâncias entre o transdutor e o ponto onde o laser incide, e $\Phi_i(f)$ são os valores de fase da onda de superfície com a frequência nos pontos x_i . Estas fases são obtidas a partir dos sinais recebidos pelo transdutor ($u_i(t)$) e calculadas usando transformadas de Fourier, relacionando as partes imaginária e real duma função espectral complexa. A determinação do módulo de Young do revestimento é feita usando uma regressão linear que permite ajustar uma curva de dispersão teórica à curva de dispersão experimental.

1.4.3 - Nanoindentação

Usou-se a nanoindentação para medir a dureza e o módulo de Young dos revestimentos na direcção perpendicular à superfície.

A nanoindentação tem a vantagem de poder ser mais facilmente minimizar a influência do substrato durante as medidas. Para filmes finos é aconselhado a que a profundidade de penetração da ponta não ultrapasse os 10 % da espessura dos filmes [33]. Esta técnica de medir a dureza revela-se a mais adequada para os revestimentos produzidos uma vez que estes têm espessuras de cerca de 3 μm . Uma outra vantagem desta técnica é a de não requerer o uso das imagens das impressões deixadas pelo indentador, o que evita o erro na medida das diagonais das indentações, principalmente quando estas são muito pequenas. Esta técnica permite um registo contínuo e simultâneo da carga e da profundidade de indentação durante os processos de carga e descarga.

Nos nanoindentadores (ver figura 1.9) normalmente aplica-se a carga sobre a amostra utilizando dispositivos electromagnéticos e piezoelétricos, com uma resolução normalmente superior a $0.5 \mu\text{N}$. A profundidade das indentações são medidas por um dispositivo capacitivo com resoluções da ordem dos 0.1 nm . A ponta do indentador é um diamante Berkovich que consiste numa pirâmide triangular com a mesma relação profundidade-área que o indentador Vickers [34,35].

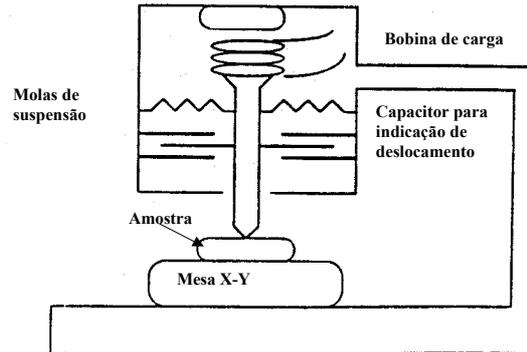


Figura 1.9 - Esquema de indentador.

Um conjunto típico de dados de carga-descarga apresenta-se na figura 1.10 e serve para definir as quantidades experimentais envolvidas na análise. Os valores importantes são a carga máxima, P_{max} , o deslocamento para a carga máxima, h_{max} , a rigidez de contacto na parte inicial da descarga (o declive da parte inicial da curva de descarga) (dP/dh) e o deslocamento determinado por extrapolação linear da fase inicial da curva de descarga, h_0 .

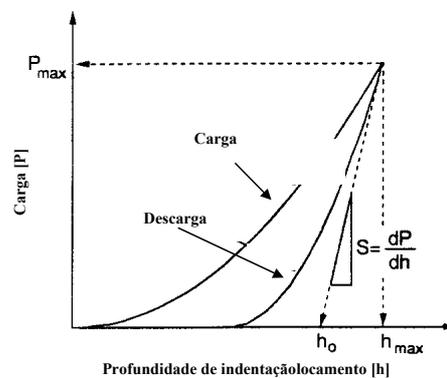


Figura 1.10 - Curva típica de carga/profundidade de indentaçãolocamento, com definição de alguns dados experimentais.

Os processos físicos envolvidos nas medidas estão esquematizados na figura 1.11. Durante a indentação dá-se uma deformação plástica e elástica. A deformação plástica resulta numa deformação permanente até uma profundidade h_c . A deformação elástica é uma componente adicional do deslocamento h_s . No processo de descarga, a deformação elástica é recuperada e os dados obtidos a partir da curva do tipo 1.10 permite relacionar as quantidades medidas experimentalmente com a área de contacto projectada, A , e o módulo de Young devido à contribuição da amostra e do indentador, E_r [36-38]. A relação é [35,39]:

$$\frac{dP}{dh} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_r \sqrt{A} \quad (1.19)$$

em que dP/dh se obtém dos dados de descarga (ver fig. 1.10). A é a área de contacto do indentador e a relação entre o módulo de Young da amostra e do indentador é dada por:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1-\nu_c^2)}{E_c} + \frac{(1-\nu_i^2)}{E_i} \quad (1.20)$$

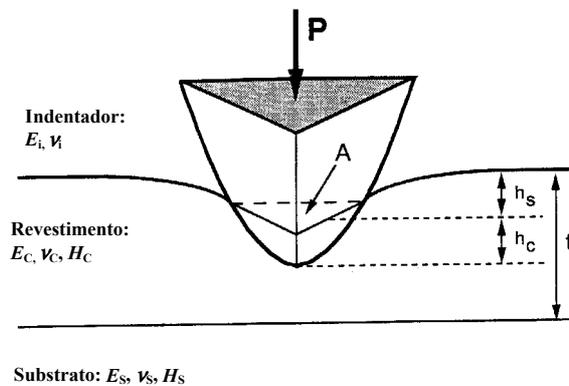


Figura 1.11 - Representação esquemática do processo de indentação.

Nesta expressão as grandezas com índice c , correspondem ao revestimento e as grandezas com índice i , ao indentador, sendo ν , a razão de Poisson e E o módulo de Young.

À forma do indentador é associada uma função área, $F(d)$, que relaciona a área da secção perpendicular do indentador com a distância à ponta (d). Para um indentador Berkovich perfeito essa função área é $F(d) = 24.5 d^2$. Para obter a função área podem ser

feitas indentações em materiais com propriedades elásticas isotrópicas bem conhecidas e a função área é deduzida a partir dos dados de carga-descarga, assumindo que as propriedades elásticas são independentes da profundidade da indentação [40].

Para calcular a área de contacto na carga máxima (P_{\max}) durante a indentação de um filme fino, estima-se a profundidade h_c , dos dados de carga-profundidade de indentação, e a área de contacto é determinada por avaliação da função área a essa profundidade ($A = F(h_c)$). Assume-se que, durante as fases iniciais da descarga, a interacção elástica entre a amostra e o indentador é como a de um cilindro. Neste caso uma boa estimativa da profundidade de contacto determina-se por extrapolação da fase inicial de descarga até carga nula ($h_c = h_0$) [41] – ver figura 1.11. Para que esta aproximação possa ser aplicada, é necessário que a área de contacto entre o indentador e a amostra se mantenha constante durante a fase inicial de descarga e que o comportamento seja linear, o que não acontece normalmente. Tendo em conta estas observações, desenvolveu-se um processo alternativo para a determinação de h_c [40]:

$$h_c = h_{\max} - \varepsilon \frac{P_{\max}}{(dP/dh)} \quad (1.21)$$

em que $\varepsilon = 0.75$ para um indentador Berkovich, e daqui resulta um valor um pouco maior. A partir do conhecimento do valor da área de contacto, a dureza pode ser calculada por:

$$H = \frac{P_{\max}}{A} \quad (1.22)$$

1.4.4 - Testes de desgaste

O teste de desgaste efectuado sobre as amostras produzidas foi o teste pino sobre disco. Os ensaios foram efectuados com uma carga normal de 5 N, e uma velocidade de deslizamento de 0.5 m/s, com um pino de Nitreto de Silício (Si_3N_4), com uma área de contacto de 0.785 mm^2 . Para estes ensaios as amostras foram depositados em substratos de dimensão adequada à montagem experimental, de aço (AISI O1 – 100 MnCrW 4) e foram realizados no ar à temperatura ambiente e a $300 \text{ }^\circ\text{C}$, com uma humidade relativa entre 50 e 60 %.

O volume de material que sofreu desgaste (V) foi calculado a partir do produto do comprimento da pista de desgaste (d) pelo valor médio da área da secção transversal da pista de desgaste obtida em cinco pontos diferentes ($\langle A \rangle$):

$$V = d \langle A \rangle \quad (1.23)$$

Os perfis das pistas de desgaste foram obtidos por profilometria.

O coeficiente de desgaste (K) foi calculado a partir do quociente entre o volume de material removido (V) e a carga aplicada perpendicularmente (L) e a distância percorrida pelo pino sobre a amostra (S):

$$K = \frac{V}{LS} \quad (1.24)$$

O coeficiente de atrito foi medido continuamente ao longo do teste.

1.4.5 – Testes de adesão

Efectuaram-se testes de adesão por acção de uma ponta que vai deslizando sobre a amostra revestida com uma carga que vai aumentando linearmente com o tempo - testes de indentação deslizante.

Os testes de adesão foram efectuados num sistema Sebastian - 5A (Quad group), controlado por computador e equipado com um detector acústico. O indentador é de diamante com uma ponta Rockwell de raio 200 μm . Os parâmetros utilizados para efectuar as medidas foram os seguintes: taxa de carga (dL/dt) 100 N/min, velocidade de varrimento (dx/dt) 10 mm/min. As cargas críticas foram obtidas fazendo a média sobre o resultado de cinco riscos por cada amostra.

O aumento da carga vai provocar deformação plástica e elástica no sistema revestimento/substrato e surgem danos de adesão que podem ser coesivos quando se trata de fracturas no revestimento ou adesivos quando se trata de falhas entre o revestimento e o substrato. Podem surgir também falhas no substrato.

Apesar de estes testes fornecerem dados quantitativos acerca da adesão dos revestimentos, expressos em termos de cargas críticas, estes resultados só devem ser

comparados com aqueles que foram obtidos pelo mesmo experimentador, utilizando a mesma classificação. Não existe até hoje uma classificação sistemática acerca dos resultados do teste de indentação deslizante. A classificação das cargas críticas nos testes efectuados às amostras testadas está descrita na secção 5.5.

1.5 – Testes em condições de processamento de polímeros

Um conjunto de amostras foi testado em condições de processamento de polímeros. Usou-se uma máquina injectora KRAUSS MAFFEI KM 60 210 A, cujo esquema genérico se apresenta na figura 1.12.

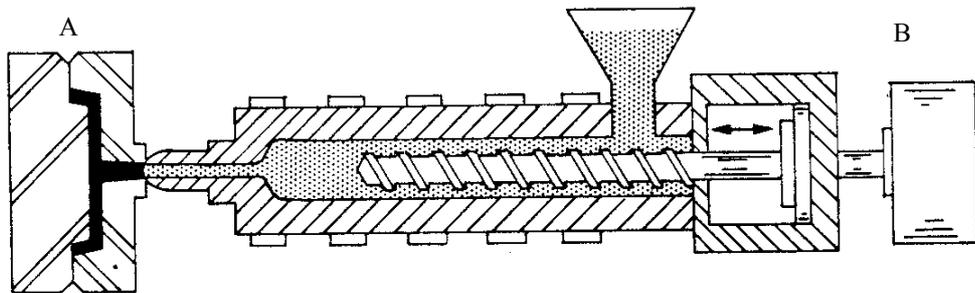


Figura 1.12 – Esquema de uma máquina de injeção de polímeros: A – molde; B – motor

Para testar os revestimentos adaptou-se a esta máquina injectora um dispositivo (figura 1.13) que permite colocar as amostras revestidas e é colocado na máquina injectora em vez do molde. Neste dispositivo o material plástico aquecido passa por uma abertura rectangular com 0.3 mm de espessura e cerca de 5 mm de largura. Os limites superior e inferior deste orifício são superfícies de amostras.

O material plástico escolhido para o teste foi uma poliamida extremamente abrasiva e corrosiva, designada por PA 66 contendo 35% de fibra de vidro (Ultramid A3G7). As características deste polímero são descritas no capítulo 7.

O desgaste foi determinado medindo o seu perfil em 5 posições diferentes da amostra (ver figura 1.14). A área média da secção transversal da pista de desgaste foi multiplicada pelo comprimento da pista, obtendo-se assim o volume de material retirado. O quociente entre

esse volume e a massa de polímero usado permite estabelecer o coeficiente de desgaste em condições normais de processamento.

As condições durante o processamento foram:

- Pressão do plástico fundido nas superfícies das amostras - entre 10 e 12 MPa;
- O percurso do plástico no interior da injetora passa por cinco secções com as seguintes temperaturas medidas por termopar e controladas por termostato: 150 °C, 250 °C, 320 °C, 340 °C e 350 °C. Estas são as temperaturas nos elementos de aquecimento. As amostras estarão a uma temperatura entre 290 e 320 °C.;
- Velocidade de rotação do cilindro – 8 rpm;
- Taxa de processamento material - ~25 g/min;
- A quantidade de polímero usado dependeu do grau de erosão das amostras, mas situou-se entre 5.6 kg para as amostras de desgaste mais acentuado até os 38.2 kg para as amostras de menor desgaste.

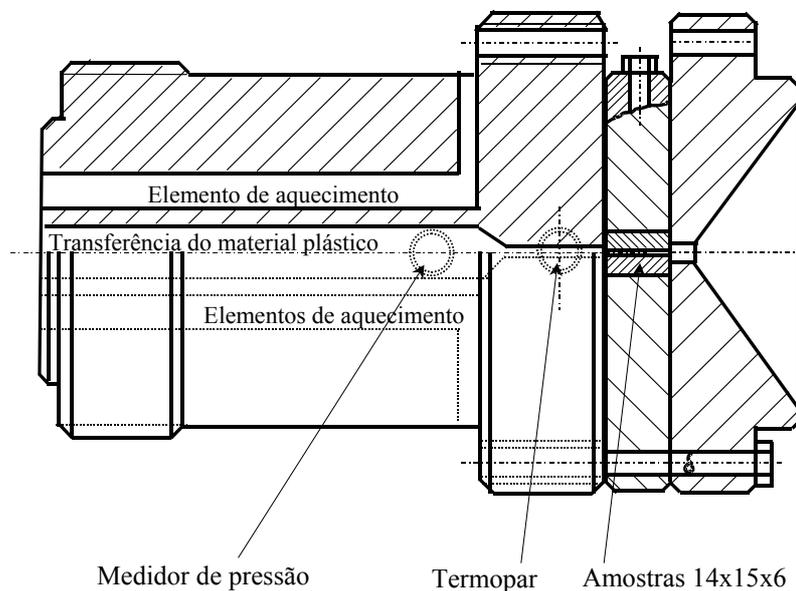


Figura 1.13 - Esquema do dispositivo-suporte das amostras para os testes de processamento de polímeros.

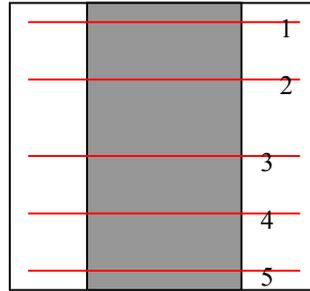


Figura 1.14 - Esquema da parte revestida da amostra que entra em contacto com o polímero. A zona escura representa o trajeto do polímero durante o teste. As 5 linhas representam as posições onde é medido o perfil do desgaste.

Bibliografia

1. “Methods of surface analysis – Techniques and Applications”, ed. J. M. Walls, Cambridge University Press (1989).
2. J. P. Sibila, “A Guide to Materials Characterization and Chemical Analysis”, VCH Publishers (1988).
3. G. A. Somorjai, MRS Bulletin, 11-29, May (1998).
4. J. B. Hudson, “Surface Science: An introduction”, Butterworth-Heinemann, Boston, 1992.
5. M. Prutton, “Surface Physics”, Oxford University Press, New York, 1975.
6. D. P. Woodruff, T. A. Delchar, “Modern Techniques of Surface Science”, Cambridge Solid State Science Ser., Cambridge University Press, New York, 1986.
7. J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Pabol, K. D. Bomben, “Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy”, Perkin Elmer, Eden Prairie, MN, 1992.
8. G. Ertl, J. Küppers, “Low Energy Electrons and Surface Chemistry”, VCR Verlagsgesellschaft, Weinheim (1985).
9. G. Bining, C. F. Quate, C. Gerber, Phys. Rev. Lett., 56, 930 (1986).

10. P. K. Hansma, V. B. Elings, O. Marti, C. E. Bracker, *Science*, 242, 157 (1988).
11. D. K. Bowen, C. R. Hall, "Microscopy of Materials", The Mcmillan Press Ltd., London (1975).
12. R. Jenkins, R. L. Snyder, "Introduction to X-ray Powder Diffractometry", John Wiley & Sons, New York (1996).
13. K. Holmberg, A. Matthews, "*Coatings Tribology – Properties, Techniques and Applications in Surface Engineering*" – Tribology Series 28, ed. D. Dowson, Elsevier (1994).
14. J. M. West, "*Basic Corrosion and Oxidation*" 2nd Ed., Ellis Horwood Publishers (1986).
15. M. Stern, A. L. Geary, Electrochemical Polarisation, *J. Electrochemical Soc.*, Vol. 105, 56 (1957).
16. J. A. V. Butler, *Trans. Faraday Soc.*, Vol. 28, 379 (1932).
17. D. M. Bigge, "Experience with the use of the Corrodkote Test", *Proceedings American Electroplaters Society*, Vol. 46, 149 (1959).
18. "Standard method of corrosion testing of decorative electrodeposited coatings by Corrodkote procedure", ASTM Standard Test Method, B-380-85, *Annual Book of ASTM Standards*, Vol. 02.05., 152.
19. W. D. Nix, *Metall. Trans.*, 20A, 2225 [1989].
20. M. Larsson, P. Hedenqvist, S. Hogmark, *Surface Engineering*, Vol. 12 No.1, 43-48 (1996).
21. H. Oettel, R. Wiedemann, *Surface & Coatings Technology*, 76 – 77, 265 (1995).
22. J. A. Sue, *Surface & Coatings Technology*, 54-55, 154 (1992).
23. D. S. Rickerby, B. A. Bellamy, A. M. Jones, *Surface Engineering*, 3, (2) 138 (1987).
24. R. Venkatraman, P. R. Besser, S. Brennan, J. Brauman, *Mater. Res. Symp. Proc.*, 239, 227 (1992).

25. R. O. E. Vijgen, J. H. Dautzenberg, *Thin Solid Films*, 270, 264 (1995).
26. C. Hudson, R. E. Somekh, *J. Vac. Sci. Technol., A* 14 (4), 2169 (1996).
27. S. Senderoff, A. Brenner, *Nat. Bur. Stand.*, 42, 105 (1949).
28. G. G. Stoney, *Proc. R. Soc. (London) A*, 82, 172 (1909).
29. M. Larsson, M. Bromark, P. Hedenqvist, S. Hogmark, *Surface & Coatings Technology*, 76 – 77, 202 (1995).
30. D. Schneider, H. Ollendorf, T. Schwarz, *Applied Physics A*, 61,277 (1995).
31. D. Schneider, Th. Schwarz, B. Schultrich, *Thin Solid Films*, 219, 92 (1992).
32. I. A. Victorov, “Rayleigh and Lambs Waves”, Plenum, New York (1987).
33. “Standard test for microhardness of Materials”, ASTM Standard Test Method, E-384, Annual Book of Standards 3.01, American Society for Testing Materials, Philadelphia, PA, 469 (1989).
34. M. M. Khrushchov, E. S. Berkovich, *Industrial Diamond Review*, 11, 42 (1951).
35. G. M. Pharr, W. C. Oliver, *MRS Bulletin*, Vol. 17, Number 7, 28 (1992).
36. D. Tabor, *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, 192, 247 (1948).
37. N. A. Stillwell, D. Tabor, *Proc. Phys. Soc. London*, 78, 169 (1961).
38. I. N. Sneddon, *Int. J. Eng. Sci.*, 3, 47 (1965).
39. G. M. Pharr, W. C. Oliver, F. R. Brotzen, *J. Mater. Res.*, 7 (1992).
40. W.C. Oliver, G. M. Pharr, *J. Mater. Res.*, 7, 1564 (1992).
41. M. F. Dorner, W. D. Nix, *J. Mater. Res.* 1 (4), 601 (1986).

Capítulo 2

Revestimentos baseados em nitretos de metais de transição

*Deixem-na [à criança] saber exactamente os seus contos de fadas,
e sentir, completos, alegria ou temor na sua concepção,
como se ela fosse real; desta forma ela estará sempre a exercitar
a sua capacidade de se aperceber das realidades...*

John Huskin, introdução a *Histórias populares alemãs*, 1868

Os nitretos, carbonetos e os carbonitretos dos metais de transição binários (TiC, ZrN, TiN, HfN, BN, CrN), ou ternários (TiAlN, TiZrN, TiCrN, TiSiN, TiCN, TiBN), são duros e como tal podem ser usados para proteger peças do desgaste mecânico, o que é essencial não só do ponto de vista tecnológico, mas também do ponto de vista económico. Além da resistência ao desgaste mecânico, alguns destes materiais mostram ser resistentes à corrosão. Estes materiais apresentam normalmente uma aparência atractiva, como o amarelo dourado do TiN ou do ZrN, o cinzento metálico de CrN, o cinzento antracite do TiC ou do TiCrN, o vermelho dourado do TiCN, os vários tons diferentes que se podem obter com a variação da composição do TiAlN, que é aproveitada para revestimentos decorativos. Estes materiais não podem ser usados por si só devido à sua susceptibilidade à fractura e fragilidade. Quando depositados na forma de filmes finos perdem a fragilidade e conformam-se à tenacidade do substrato. Além de duros, apresentam normalmente um baixo coeficiente de atrito, boa adesão, elevada condutividade eléctrica e térmica.

O trabalho apresentado nesta tese versa a produção, caracterização e também estudo relativamente ao desempenho do ponto de vista mecânico e de resistência à corrosão, de revestimentos baseados no nitreto de cromo. Por vezes mencionar-se-á ou apresentar-se-ão

comparações com outros revestimentos da família dos nitretos de metais de transição, mas o essencial do trabalho refere-se ao nitreto de crómio.

O nitreto de crómio tem uma importância tecnológica muito grande devido ao baixo custo do crómio e do azoto e porque se podem formar ligações entre os dois elementos, apesar de não tão facilmente como outros metais, como por exemplo o titânio.

Destes materiais o TiN é o que está melhor estudado e muitas vezes é apresentado como referência para aferir o potencial de outros revestimentos. Publicações referindo outros nitretos são cada vez em maior número. O interesse por outros nitretos, começou pela procura de outros materiais que trabalhem melhor em condições em que o TiN já não o consegue fazer. É bem conhecido que o TiN não tem uma suficiente resistência à oxidação acima de 550 °C. A resistência à oxidação do CrN é superior [1-4] mostrando bons resultados até 800 °C [5]. A resistência à oxidação do CrN a altas temperaturas é superior à do crómio metálico [2,6,7], o que associado a uma dureza relativamente elevada, conjugam-se para aplicações em ferramentas de corte. A resistência à corrosão é também superior à do TiN [4,8]. A dureza do nitreto de crómio comparada à de outros nitretos de metais de transição é relativamente baixa (1600-2000 VHN), mas tem a vantagem de estar sujeito a tensões menos elevadas. É por isso possível depositar filmes mais espessos e compensar a menor dureza, que normalmente significa menor resistência ao desgaste, minimizando a influência do substrato.

Existe também uma motivação extra para trabalhar com o nitreto de crómio e essa razão prende-se com a substituição do crómio electrodepositado devido aos problemas que este material coloca em termos ambientais [8]. O nitreto de crómio apresenta ainda a vantagem de não necessitar da deposição de camadas internas de cobre ou níquel. Normalmente os revestimentos CrN apresentam uma maior densidade, o que pode melhorar a resistência à corrosão.

Uma das primeiras aplicações do nitreto de crómio foi na área do revestimento de superfícies na produção de ferramentas metálicas. O tempo de vida das peças aumentou mais de cinco vezes [5]. Para temperaturas relativamente elevadas (700 - 800 °C) forma-se à superfície do revestimento uma camada densa de óxido de crómio (Cr_2O_3) que impede a progressão da oxidação do material [1,5,9,10]. A oxidação do CrN em ar acima dos 750 °C é controlada pela difusão para o exterior de Cr através da camada de óxido de crómio [10]. Em estudos de oxidação efectuados até 800 °C, a resistência à oxidação de revestimentos de CrN mostrou-se equivalente à resistência de oxidação do TiAlN, que possui uma excelente resistência à oxidação [11-15].

A “solubilidade” do azoto no crómio permite que possam existir várias fases, com diferentes proporções de azoto, desde Cr, até Cr₂N, passando pelo CrN e Cr-N. Os cristais de CrN são cúbicos de face centrada e os cristais de Cr₂N são hexagonais. As condições de deposição influenciam o aparecimento de diferentes fases, cristalinas ou amorfas, durante o processo de crescimento dos filmes, além de também poderem influenciar as suas propriedades mecânicas e químicas. Há registos de aumentos de dureza com uma quantidade assinalável de Cr₂N presente no revestimento [16], apesar de existirem referências indicando que o Cr₂N não é tão duro como o CrN [17]. O Cr₂N não tem tão bom desempenho relativamente à protecção à corrosão, oxidação e desgaste [17]. O coeficiente de atrito depende também da estrutura e orientação do filme [18].

Y. L. Su *et al.* [19] produziram e mediram a dureza e desgaste de revestimentos de TiN, Ti(C,N), CrN e Cr(C,N) e verificaram que apesar de uma maior dureza dos revestimentos com titânio, a resistência ao desgaste do revestimentos com crómio foi superior.

2.1 – Técnicas de deposição

Os nitretos são normalmente depositados por técnicas PVD ou CVD. O CVD exige temperaturas mais elevadas e por esta razão é menos usada para proteger as superfícies de peças no processamento de plásticos [9], mas também porque pode alterar as propriedades mecânicas do substrato. O desenvolvimento das técnicas PVD, permitiu a deposição deste tipo de revestimentos a temperaturas mais baixas (menores que 500 °C) [20], ou mesmo menores que 250 °C.

Os elementos do grupo VI-B (Cr, Mo, W) são menos reactivos que os do grupo IV-B (Ti, Zr, Hf). Este facto faz com que sejam necessárias maiores pressões parciais de azoto para depositar nitretos dos metais do grupo VI-B, o que também torna mais fácil controlar o processo reactivo. As curvas de histerese de outros nitretos como TiN, ZrN, HfN, TiAlN, TiAlVN têm formas semelhantes (ver curva de histerese para o TiN na figura 2.1), mas a forma muda para o nitreto de crómio (ver figura 2.2).

Há referências na literatura da deposição de revestimentos de nitreto de crómio por várias técnicas PVD, sendo a mais frequente a pulverização catódica [1,8-11,17,21-29], mas também se encontram publicações em que os revestimentos foram produzidos por outras técnicas de deposição PVD: evaporação de crómio por feixe de electrões associada com

bombardeamento de iões de azoto (IBAD) [30,31], "ion-plating" por arco catódico [32,33], evaporação por arco catódico [34,35].

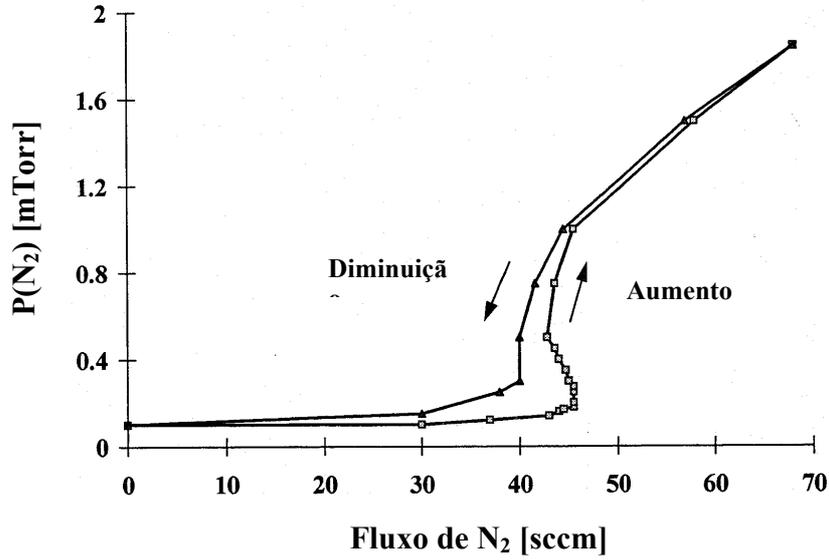


Figura 2.1 - Figura de histerese para a pulverização catódica reactiva do TiN durante o controle da pressão parcial do azoto.

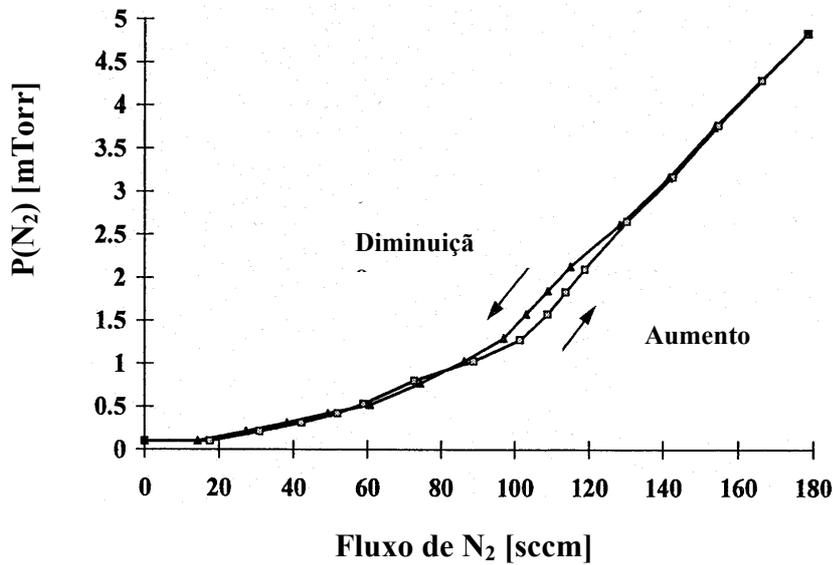


Figura 2.2 - Figura de histerese para a pulverização catódica reactiva do CrN_x durante o controle da pressão parcial do azoto.

Em qualquer técnica as condições de deposição influenciam as características dos filmes depositados, nomeadamente em termos de textura, dureza, adesão e morfologia. O fluxo de azoto na produção de nitreto de crómio por pulverização catódica reactiva em magnetron pode fazer produzir fases de Cr, Cr + N, Cr + N + Cr₂N, Cr₂N + CrN e CrN [22], mantendo as outras condições de deposição constantes. Para revestimentos produzidos perto da estequiometria Cr_xN (0.88 < x < 0.98), o bombardeamento de iões revela normalmente variações na composição e microestrutura, aparecendo orientação preferencial para o plano (111) paralelo à superfície para baixo bombardeamento iónico, e (220) para altos níveis de bombardeamento iónico [24].

K. Vols *et al* [30] depositaram nitretos de crómio em silício. O crómio foi depositado por evaporação por feixe de electrões, sendo irradiado por iões de azoto (potencial de aceleração de 30 kV). O revestimento obtido revelou-se com múltiplas fases, sendo um sistema multicamada. A difracção de electrões combinada com TEM mostrou a presença de Cr(N), Cr₂N e CrN.

A evaporação por arco catódico é uma técnica poderosa e que oferece vantagens na deposição de revestimentos duros, nomeadamente alta densidade e excelente adesão. Revestimentos de nitreto de crómio e nitreto de titânio foram depositados por esta técnica usando temperatura de deposição relativamente elevada, baixa pressão de trabalho e alta polarização. A morfologia destes revestimentos revelou uma estrutura colunar densa [34,35]. Esta técnica, tal como noutras técnicas PVD, produz gotículas ou micropartículas que se incorporam no revestimento, podendo prejudicar a resistência à corrosão, aumentando a porosidade do revestimento.

2.2 – Corrosão

Os revestimentos de nitretos de metais de transição apresentam excelentes propriedades tribológicas. Estes materiais apresentam normalmente boa resistência à corrosão. No entanto, não têm sido muito utilizados como revestimentos para proteger as superfícies da corrosão devido ao facto de alguns defeitos estruturais, do tipo poros ou fracturas, que surgem normalmente durante ou após o processo de deposição por técnicas PVD [36-41]. Os mesmos revestimentos produzidos por CVD apresentam normalmente melhor resistência à corrosão. Mas, como já foi referido, apresentam a desvantagem de necessitarem de superiores

temperaturas de deposição [42,43]. A melhor resistência à corrosão encontra-se nos revestimentos que não possuem morfologia colunar, uma vez que a fronteira entre colunas pode permitir a penetração dos agentes corrosivos até o substrato [44]. A existência de porosidade aberta pode diminuir significativamente o tempo de vida de peças, quando em presença de um meio corrosivo. Esta tipo de porosidade induz a formação de uma célula galvânica e a corrente fica restringida a áreas muito pequenas (poros) [45].

T. Hurkmans *et al.* mostraram que revestimentos simples de nitreto de cromo com cerca de 3 μm de espessura não obtinham tão bom comportamento relativamente à corrosão como os revestimentos de cromo duro com 25 μm de espessura, depositados sobre aço inoxidável AISI 304 [24]. A razão deveu-se essencialmente ao problema da porosidade de revestimentos PVD. A procura de soluções que melhorem o desempenho de revestimentos de nitreto, nomeadamente aqueles que são baseados no nitreto de cromo, continua a ser um desafio.

A corrosão/erosão de aço BS 6323 e aço AISI 304 foi comparado com o de revestimentos de TiN e CrN depositados sobre o primeiro daqueles aços, na presença de uma solução pastosa ("*slurry*") alcalina contendo partículas de alumina [46]. Os revestimentos revelaram uma resistência à corrosão e à erosão significativamente superior à dos aços. As diferenças de comportamento entre os revestimentos revelaram-se relativamente pequenas.

Quando comparado com outros nitretos, o nitreto de cromo apresenta geralmente um melhor desempenho devido à sua estrutura que é normalmente mais densa. Para melhorar o desempenho deste revestimento testou-se o comportamento de revestimentos de nitreto de cromo com uma intercamada de cromo, e o desempenho melhorou [47]. Para que os revestimentos sejam mais compactos, as condições de deposição devem ser optimizadas, jogando com a taxa de deposição, polarização do substrato, temperatura, pressões parciais [48].

No sentido de melhorar o comportamento relativamente à corrosão dos revestimentos de nitreto várias soluções foram testadas. Melhorias de comportamento foram registadas quando se introduziu uma camada metálica entre o substrato e a camada de nitreto [49,50], ou por alternância de camadas metálicas com camadas de nitreto, como por exemplo Ti/TiN [51,52]. A introdução de cromo em nitretos bem testados como o TiN, produzindo revestimentos de TiCrN melhora normalmente a resistência à corrosão [53,54]. No entanto, as soluções que evitem o aparecimento de poros deverá ser promovida para que aconteça um ganho real de eficácia em termos de resistência à corrosão.

O desempenho, em soluções salinas, de outros sistemas também foram testados. Como por exemplo revestimentos de CrN com a inclusão de uma camada interna de nitreto de titânio depositada por PVD ou de níquel por deposição não electrolítica [34]. Neste caso a intercamada de TiN piorou a resistência à corrosão, provocando maiores correntes de corrosão. Este resultado é devido ao facto de existir uma maior porosidade que nos revestimentos monocamada de CrN ou TiN. No caso dos revestimentos de CrN com intercamada de níquel, a resistência à corrosão melhorou significativamente.

Os revestimentos produzidos por PVD podem apresentar problemas relativamente à resistência à corrosão devido à sua porosidade que pode deixar que os agentes corrosivos atinjam o substrato. Este problema pode agravar-se quando o aço usado como substrato em processamento de plásticos, ou noutra aplicação, é um aço duro após tratamento térmico, mas cuja resistência à corrosão é significativamente menor que a de um aço inoxidável. Há referências à deposição química de camadas intermédias de NiP, ou duplas camadas de CrN, tendo ambas as alternativas melhorado à resistência à corrosão relativamente a revestimentos simples de CrN de PVD, depositados sobre aquele tipo de aço [32].

2.3 – Aplicações

O nitreto de crómio é usado para proteger superfícies em sistemas de processamento ou em moldes [55,56], enquanto o nitreto de titânio é muito usado em ferramentas de corte [57]. O CrN estequiométrico, com espessuras entre 3 e 20 μm , pode ser usados com sucesso em fundição, em molde para ligas de alumínio, moldagem a frio "*cold forming*", forjamento a quente "*hot forging*", mesmo a temperaturas mais elevadas que os 750 °C [11].

Para alguns nitretos existe um mercado, ainda em expansão, na indústria de processamento de plásticos. A elevada dureza das fibras nos plásticos reforçados causa desgaste abrasivo no equipamento. Além disso, alguns plásticos ou aditivos provocam corrosão devido a processos de decomposição. O revestimento com materiais resistentes à erosão e à corrosão dos moldes, ou de válvulas ou de outras superfícies que contactam com o plástico fundido, faz aumentar o tempo de vida destas ferramentas e melhorar a qualidade dessas superfícies. Há investigações no domínio dos revestimentos resistentes à corrosão e à erosão em processamento de plásticos. Revestimentos de TiN com uma estrutura densa, promovida por polarizações adequadas (-30 e -50 V) do substrato, revelaram elevada dureza, boa adesão e boa resistência ao desgaste provocada pelo polímero Ultramid (PA66 GF35)

[58]. Revestimentos de Ti(BN) também com estrutura otimizada (polarizações de substrato de -10V e -30 V), obtiveram resultados entre 2 a 3 vezes melhores que os revestimentos de TiN, no que diz respeito à resistência à erosão com o mesmo polímero [59]. Revestimentos de dupla camada Ti-B-N/Al₂O₃ podem melhorar o desempenho devido à camada de alumina que aumenta a resistência à corrosão [59].

O processamento do PVC liberta HCl, altamente corrosivo para as superfícies em contacto com o plástico. Os aditivos dos materiais plásticos também podem reagir quimicamente ou libertar iões cloreto. Revestimentos como o TiN e o CrN, além da resistência à erosão, também são resistentes à corrosão por cloretos e ácidos oxidantes [5,21,49,60].

2.4 – Outros revestimentos produzidos por técnicas PVD

A adição de alumínio aos nitretos de titânio e de crómio permitiu um aumento significativo da dureza nestes sistemas inicialmente binários, o que faz aumentar a resistência ao desgaste. A dureza no CrAlN pode ser aumentada a mais de 2800HV0.5 com proporções Cr/Al de 3/1.

Os revestimentos ternários de Cr_{0.72}Ti_{0.28}N e multicamada TiN/CrN revelaram uma maior resistência à oxidação que os revestimentos de CrN ou TiN, mas possuem um mecanismo de oxidação muito complexo [23]. Otani e Hofmann [61], estudaram a oxidação em sistemas (Ti_{1-x}Cr_x)N (x = 0, 0.2, 0.4, 0.7, 1) entre 350 °C e 800 °C, tendo verificado que até 700 °C o crescimento da camada de óxido obedece à lei parabólica do tempo. O processo de difusão é atribuído à combinação da difusão do oxigénio para o interior e do crómio para o exterior. Para a composição (Ti_{0.6}Cr_{0.4})N foi encontrada a menor taxa de oxidação a 400 °C (20 vezes menor que TiN e 5 vezes menor que CrN). Aparentemente a camada de TiO₂ restringe a difusão do Cr e a de Cr₂O₃ restringe a do oxigénio.

Há estudos realizados em revestimentos com variação gradual de composição, no sentido de incrementar as propriedades mecânicas ou tribológicas [62-66], inclusivamente em sistemas Cr-Ti-N [67]. X. Zeng *et al.* produziram revestimentos por pulverização catódica com quatro camadas, algumas delas com variação de composição: uma camada de crómio entre o substrato de aço rápido polido e o resto de revestimento, no sentido de melhorar a adesão; a segunda camada de nitreto de crómio com variação gradual da composição; a terceira camada de Cr-Ti-N também com variação gradual de composição e a camada de topo

de Cr-Ti-N com composição constante ((Cr_{0.7}Ti_{0.3})N). Os resultados de dureza e adesão mostram melhorias significativas em comparação com revestimentos simples de TiN e CrN.

M. L. Kuruppu *et al.* depositaram filmes monolíticos CrN e Cr₂N e filmes multicamada Cr/CrN, Cr/Cr₂N e Cr₂N/CrN [17] e verificaram melhoria na resistência ao desgaste dos revestimentos multicamada e mesmo melhorias em termos de dureza e adesão.

M. Nordin *et al.* produziram revestimentos PVD multicamada TiN/CrN, TiN/MoN, TiN/NbN e TiN/TaN depositados sobre carboneto “*cemented carbide*” [68]. As camadas de TiN foram produzidas por “*ion plating*” e as de CrN, MoN, NbN e TaN por pulverização catódica por magnetron. As propriedades mecânicas e tribológicas destes revestimentos multicamada, quando comparadas com as dos revestimentos de TiN de referência, revelaram-se, de um modo geral, superiores. A resistência mais alta ao desgaste abrasivo foi obtida pelo compósito TiN/TaN, mas o melhor desempenho geral foi obtido pelo compósito TiN/CrN. Este grupo sueco estudou posteriormente a influência da espessura das camadas em revestimentos multicamada TiN/CrN (depositados sobre Si) no desempenho relativamente à corrosão aquosa na presença de uma solução 0.1 M de H₂SO₄ [42]. Estes testes foram efectuados comparando com revestimentos monocamada de TiN e de CrN. Tendo todos os revestimentos a mesma espessura, os resultados mostraram um desempenho superior dos revestimentos com espessura menor das monocamadas, portanto com maior número de camadas.

Conclusões

A referência a revestimentos baseados no nitreto de cromo é cada vez maior. As suas características e a sua relação com condições e técnicas de deposição são estudadas para otimizar as propriedades de modo a potenciar a sua aplicação em diversos sistemas que normalmente necessitem de resistência ao desgaste e à corrosão. Estas capacidades de revestimentos de nitreto de cromo motivaram o trabalho que se apresenta nesta tese.

Produziram-se revestimentos de nitreto de cromo, todos eles com uma camada de cromo entre o substrato e o revestimento de nitreto, uma vez que se registou uma melhoria da resistência à corrosão com a introdução dessa intercamada [9]. Foram também produzidos revestimentos multicamada alternando camadas de titânio com camadas de nitreto de cromo de modo a melhorar a resistência à corrosão. Este sistema pretende interromper poros que poderiam existir ao longo de toda a espessura do revestimento, provocando corrosão acelerada

na interface substrato/revestimento. Outra vantagem deste sistema de multicamadas será o de aumentar a capacidade de deformação plástica do revestimento, relaxar tensões e reduzir a porosidade.

Bibliografia

1. I. Milošev, H.-H. Strehblow, B. Navinšek, *Surface & Coatings Technology* 74-75, 897 (1995).
2. H. Ichimura, A. Kawana, *J. Mater. Res.* 9, 151 (1994).
3. E. Ertürk, H.-J. Heuvel, H.-G. Dederichs, *Surface & Coatings Technology* 39-40, 435 (1989).
4. S. Zhang, W. G. Zhu, *J. Mater. Proces. Technol.* 39, 165 (1993).
5. O. Knotek, A. Schrey, in *Handbook of Thin Film Process Technology*, IOP Publishing Ltd (1995).
6. B. Navinšek, P. Panjan, *Surface & Coatings Technology* 59, 244 (1993).
7. B. Navinšek, P. Panjan, *Thin Solid Films* 223, 4 (1993).
8. E. Broszeit, C. Friedrich, G. Berg, *Surface & Coatings Technology* 115, 9 (1999).
9. L. Cunha, M. Andritschky, L. Rebouta, R. Silva, *Thin Solid Films* 317, 351 (1998).
10. I. Milošev, J. M. Abels, H.-H. Strehblow, M. Metikoš-Hukovič, *J. Vac. Sci. Technol. A* 14 (4), 2527 (1996).
11. B. Navinšek, P. Panjan, A. Cvelbar, *Surface & Coatings Technology* 74-75, 155 (1995).
12. O. Knotek, F. Löffler, G. Krämer, *Surface & Coatings Technology* 54-55, 241 (1992).
13. F. Vaz, L. Rebouta, M. F. da Silva e J. C. Soares in "Protective coatings and thin films: synthesis, characterization and applications" ed. Y. Pauleau and P. Barna, Kluwer Acad. Publ., Dordrecht, 501 (1996).
14. F. Vaz, L. Rebouta, M. Andritschky, M. F. da Silva, J. C. Soares, *J. Europ. Ceram. Soc.* 17, 1971 (1997).
15. F. Vaz, L. Rebouta, M. Andritschky, M. F. da Silva, J. C. Soares, *Surf. Coat. Technol.* 98, 912 (1998).
16. M. Pakala, R. Y. Lin, *Surface & Coatings Technology* 81, 233 (1996).

17. M. L. Kuruppu, G. Negrea, I. P. Ivanov, S. L. Rohde, *J. Vac. Sci. Technol. A* 16(3), 1949 (1998).
18. J. P. Terrat, A. Gaucher, H. Hadj-Rabah, *Surface & Coatings Technology* 96, 323 (1997).
19. Y. L. Su, S. H. Yao, C. S. Wei, W. H. Kao, C. T. Wu, *Materials Science and Technology* Vol. 15, 73 (1999).
20. "Deposition technologies for films and coatings", R. F. Brunshah (Ed.), Noyes, Park Ridge, NJ (1982).
21. L. Cunha, M. Andritschky, *Surface & Coatings Technology* 111, 158 (1999).
22. T. Hurkmans, D. B. Lewis, J. S. Brooks, W. D. Münz, *Surface & Coatings Technology* 86-87, 192 (1996).
23. P. Panjan, B. Navinšek, A. Cvelbar, A. Zalar, I. Milošev, *Thin Solid Films* 281-282, 298 (1996).
24. T. Hurkmans, D. B. Lewis, H. Paritong, J. S. Brooks, W. D. Münz, *Surface & Coatings Technology* 114, 52 (1999).
25. P. M. Fabis, R. A. Cooke, S. McDonough, *J. Vac. Sci. Technol A* 8 (5), 3509 (1990).
26. C. Frierich, G. Berg, E. Broszeit, K.-H. Kloos, *Surface & Coatings Technology* 74-75, 279 (1995).
27. W. Heinke, A. Leyland, A. Matthews, G. Berg, C. Friedrich, E. Broszeit, *Thin Solid Films* 270, 431 (1995).
28. C. Meunier, S. Vives, G. Bertrand, *Surface & Coatings Technology* 107, 149 (1998).
29. I. Milošev, B. Navinšek, *Surface & Coatings Technology* 60, 545 (1993).
30. K. Volz, M. Kiuchi, W. Ensinger, *Surface & Coatings Technology* 108-109, 303 (1998).
31. A. Schröer, W. Ensinger, G. K. Wolf, *Materials Science Engineering A* 140, 625 (1991).
32. P. K. Venkovski, R. Sanchez, J. R. T. Branco, M. Galvano, *Surface & Coatings Technology* 108-109, 599 (1998).
33. N. Dingremont, E. Bergmann, P. Collignon, *Surface & Coatings Technology* 72, 157 (1995).
34. J. Creus, H. Idrissi, H. Mazille, F. Sanchette, P. Jacquot, *Surface & Coatings Technology* 107, 183 (1998).
35. H. Windischmann, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* 17 (6), 547 (1992).
36. B. Matthes, E. Broszeit, J. Aromaa, H. Ronkainen, S.P. Annala, A. Leyland, A. Matthews, *Surface & Coatings Technology* 49, 489 (1991).
37. I. M. Notter, D. R. Gabe, *Corros. Rev.* 10, 217 (1992).

38. J. Munemasa, T. Kumakiri, *Surface & Coatings Technology* 49, 496 (1991).
39. I. M. Penttinen, A. S. Korhonen, E. Harju, M. A. Turkia, O. Forsén, E. O. Ristolainen, *Surface & Coatings Technology* 50, 161 (1992).
40. C. Lui, A. Leyland, S. Lyon, A. Matthews, *Surface & Coatings Technology* 76-77, 615 (1995).
41. A. Leyland, M. Bin-Sudin, A. S. James, M. R. Kalantary, P. B. Wells, A. Matthews, J. Housden, B. Garside, *Surface & Coatings Technology* 60, 474 (1993).
42. M. Nordin, M. Herranen, S. Hogmark, *Thin Solid Films* 348, 202 (1999).
43. B. Elsener, A. Rota, *Mater. Science Forum* 44/45, 29 (1989).
44. A. Erdemir, W. B. Carter, R. F. Hochman, E. I. Meletis, *Mater. Sci. Eng.* 69, 89 (1985).
45. H. Dong, Y. Sun, T. Bell, *Surface & Coatings Technology* 90, 91 (1997).
46. H. W. Wang, M. M. Stack, *Tribology-Letters*, Vol. 6, 23 (1999).
47. W. Brandle, C. Gendig, *Thin Solid Films* 290-291, 343 (1996).
48. I. Milošev, B. Navinšek, *Surface & Coatings Technology* 63, 173 (1994).
49. O. Knotek, F. Löffler, A. Schrey, J. C. Verhoef, *Surface Modifications Technologies V*, 217 (1992).
50. Y. Massiani, A. Medjahed, P. Gravier, J. P. Crousier, *Thin Solid Films* 217, 31 (1992).
51. M. Herranen, U. Wilkund, J.-O. Carlsson, S. Hogmark, *Surface & Coatings Technology* 99, 191 (1998).
52. B. Enders, H. Martin, G. K. Wolf, *Surface & Coatings Technology* 60, 556 (1993).
53. H. A. Jehn, F. Thiergarten, G. K. Wolf, *Surface & Coatings Technology* 50, 45 (1991).
54. Y. Massiani, P. Gravier, L. Fredizzi, F. Marchetti, *Thin Solid Films* 261, 202 (1995).
55. P. Terrat, J. J. Reymond, *Le Vide* 280 (1996).
56. B. Navinšek, P. Panjan, I. Milošev, *Surface & Coatings Technology* 97, 182 (1997).
57. F. H. W. Löffler, *Surface & Coatings Technology* 68-69, 729 (1994).
58. G. Paller, B. Matthes, W. Herr, E. Broszeit, *Materials Science and Engineering A140*, 647 (1991).
59. B. Matthes, E. Broszeit, K. H. Kloos, *Surface & Coatings Technology* 57, 97 (1993).
60. L. Cunha, M. Andritschky, L. Rebouta, K. Pischow, *Surface & Coatings Technology* 116-119, 1152 (1999).

61. Y. Otani, S. Hofmann, *Thin Solid Films* 287, 188 (1996).
62. D. P. Monaghan, D. G. Teer, K. C. Laing, I. Efeoglu, R. D. Arnell, *Surface & Coatings Technology* 59, 21 (1993).
63. R. Fella, H. Holleck, H. Schultz, *Surface & Coatings Technology* 36, 257 (1988).
64. J. Vetter, W. Burgmer, H. G. Dederichs, A. J. Perry, *Mater. Sci. Forum*, 163-164, 527 (1994).
65. A. A. Voevodin, J. M. Schneider, C. Rebholz, A. Matthews, *Tribology Int.* 29, 527 (1996).
66. A. A. Voevodin, M. A. Capano, S. J. P. Laube, M. S. Donley, J. S. Zabinsky, *Thin Solid Films* 298, 107 (1997).
67. X. Zeng, S. Zhang, J. Hsieh, *Surface & Coatings Technology* 102, 108 (1998).
68. M. Nordin, M. Larsson, S. Hogmark, *Surface & Coatings Technology* 106, 234 (1998).

Capítulo 3

Produção dos Revestimentos

Who ordered this?

I. Rabi

A pulverização catódica reactiva em magnetrão foi a técnica usada para produzir revestimentos baseados no nitreto de crómio, na forma de revestimentos monolíticos e de revestimentos multicamada. Este tipo de revestimentos são duros e resistentes à corrosão [1]. Estas características fazem com que possam ser um bom protector de superfícies em meios agressivos do ponto de vista mecânico e químico. Os processos de transformação de materiais plásticos podem ser agressivos do ponto de vista mecânico, quando se processam polímeros reforçados por fibras, e químico, devido à libertação de agentes corrosivos pelo plástico quente.

Neste capítulo indicam-se as condições de deposição das amostras, referindo a espessura, densidade e composição.

3.1 – Deposição

3.1.1 – Revestimentos monolíticos de nitreto de crómio

Os revestimentos de nitreto de crómio foram produzidos por pulverização catódica reactiva em magnetrão utilizando uma fonte de radio-frequência (revestimentos da série RF) ou uma fonte de corrente contínua (revestimentos das séries DC).

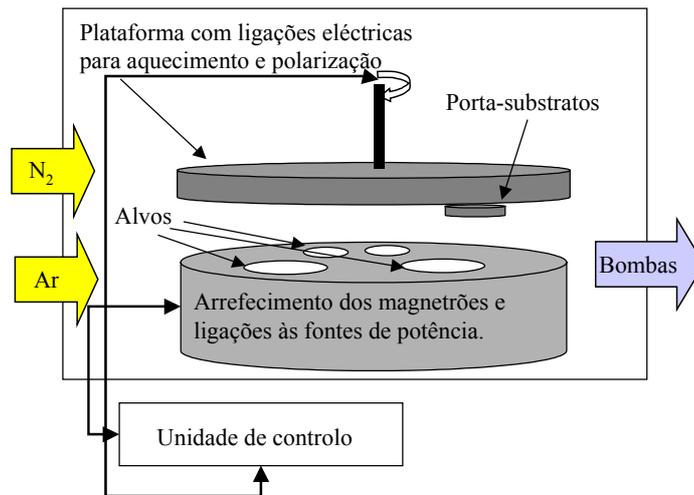


Figura 3.1 - Esquema do interior da câmara de deposição dor revestimentos da série RF.

As condições de deposição dos revestimentos das séries DC foram aquelas que se utilizaram na produção dos filmes multicamada, como se descreve na secção 3.1.2., com pressão total de trabalho que variou entre os 0.3 a 0.45 Pa. A percentagem do gás reactivo (azoto) foi 40%. A distância alvo-substrato manteve-se constante e igual a 65 mm no caso da série RF, DC3 e DC4 e 125 mm no caso das séries DC1 e DC2. A deposição de uma camada metálica entre o substrato e o revestimento de nitreto pode melhorar a resistência à corrosão do compósito [2,3]. Deste modo todos os revestimentos produzidos possuem uma fina intercamada de crómio com cerca de 100 nm de espessura.

A tabela 3.1 sumaria alguns parâmetros de deposição e também a espessura e densidade dos revestimentos simples. A densidade dos revestimentos, ρ , foi calculada a partir da expressão:

$$\rho = \frac{\Delta m}{t_c S} \quad (3.1)$$

em que Δm representa o ganho de massa das amostras durante a deposição, t_c a espessura do revestimento e S a área do substrato que se encontra revestida.

Tabela 3. 1– Condições de deposição (P – potência da fonte, V_s – Polarização do substrato, % N_2 – percentagem de azoto na atmosfera de trabalho, T_s – Temperatura do substrato), espessura (t_c), densidade (ρ) dos revestimentos simples de nitreto de cromo.

Série	Amostra	Outras Identificações	P [W]	V_s [V]	% N_2	T_s [°C]	t_c [μm]	ρ [10^3 kg/m^3]
RF	CrN-2	A [5]	500	0	40	300	3.6 ± 0.3	3.5
RF	CrN-8	B [5]	500	-50	40	300	3.1 ± 0.2	3.6
RF	CrN-12	-	600	-50	40	300	3.5 ± 0.3	4.9
RF	CrN-13	-	500	-50	40	350	3.2 ± 0.3	3.6
RF	CrN-14	-	600	-50	40	350	3.9 ± 0.3	4.3
RF	CrN-15	-	500	-25	40	300	3.0 ± 0.2	4.4
RF	CrN-16	-	500	-75	40	300	3.1 ± 0.2	4.2
RF	CrN-17	-	500	-50	40	150	2.4 ± 0.2	3.9
RF	CrN-18	-	500	0	40	150	3.2 ± 0.3	3.5
RF	CrN-19	-	500	-75	40	150	2.5 ± 0.2	4.3
RF	CrN-20	-	500	-25	40	150	2.5 ± 0.2	4.2
RF	CrN-21	-	600	-25	40	300	3.0 ± 0.2	3.5
RF	CrN-22	-	600	-75	40	300	3.3 ± 0.3	5.1
RF	CrN-23	C [5]	600	0	40	300	4.5 ± 0.4	3.2
RF	CrN-24	-	600	-50	40	150	2.5 ± 0.2	4.7
RF	CrN-25	-	500	-25	40	350	2.7 ± 0.2	3.7
DC1	G/CrN-2	GCrN-2 [4]	796	-50	40	~180	6.0 ± 0.5	4.7
DC2	G/CrN-6	-	760	-80	40	~140	3.0 ± 0.2	5.1
DC3	G/CrN-7	-	836	-50	40	~200	5.1 ± 0.4	3.9
DC4	G/CrN-8	-	836	-80	40	~200	6.2 ± 0.5	4.8

3.1.2 – Revestimentos multicamada

Os revestimentos multicamada foram produzidos por pulverização catódica reactiva em magnetron utilizando uma fonte de corrente contínua. Um esquema da câmara de deposição representa-se na figura 3. 2.

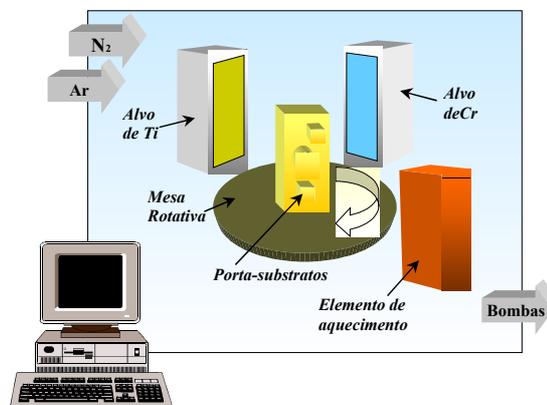


Figura 3.2 - Esquema da câmara de deposição dos revestimentos das séries DC.

Os revestimentos são constituídos por camadas de nitreto de crómio, obtidas a partir de um alvo puro de Cr e uma atmosfera de Ar e N₂, alternadas com camadas de titânio, obtidas a partir de um alvo puro de Ti e uma atmosfera de Ar. O porta-substratos rodou entre a posição em frente do alvo de Cr para depositar as camadas de nitreto de crómio e entre a posição em frente do alvo de titânio para as camadas de titânio. A pressão de trabalho variou entre cerca de 0.46 Pa, com uma atmosfera de árgon, no caso da deposição das camadas de titânio e os 0.52 Pa, com uma atmosfera de árgon e azoto, no caso da deposição das camadas de nitreto de crómio. A distância alvo-substrato manteve-se constante e igual a 125 mm (séries DC1 e DC2) ou 65 mm (séries DC3 e DC4). A tabela 3.2 sumaria algumas condições de deposição destes filmes. Mostram-se também as condições de deposição dos filmes simples de titânio (Ti-3, Ti-4, Ti-5 e Ti-6) e nitreto de crómio (G/CrN-2, G/CrN-6, G/CrN-7, G/CrN-8) que foram produzidos com as mesmas condições de deposição de cada uma das monocamadas dos revestimentos das séries respectivas.

Em todos os revestimentos multicamada (de TiCrN-11 até TiCrN-20), a primeira camada é sempre de titânio e a última de nitreto de crómio.

Tabela 3. 2- Condições de deposição (V_s – Polarização do substrato, T_s – Temperatura do substrato, I – Intensidade da corrente, V – Tensão da fonte), espessura do revestimento (t_c), espessura das monocamadas (t_m), número de monocamadas (n), densidade (ρ) dos revestimentos.

Série	Amostras	V_s [V]	T_s [°C]	I [A]	V [V]	t_c [µm]	t_m [nm]	n	ρ [10 ³ kg/m ³]
DC1	G/CrN-2	-50	~180	2.03	392	6.0	-	-	4.9
	Ti-3	-50	~170	1.89	327	3.2	-	-	4.2
	TiCrN-11	-50	~170	Cr-2.03 Ti-1.86	Cr-392 Ti-329	3.0	50	60	4.5
	TiCrN-12	-50	~170	Cr-2.03 Ti-1.86	Cr-388 Ti-333	3.3	25/28	120	---
	TiCrN-13	-50	~180	Cr-2.03 Ti-1.86	Cr-387 Ti-329	3.5	10/12	300	4.1
	TiCrN-14	-50	~180	Cr-2.03 Ti-1.89	Cr-376 Ti-340	3.0	100	30	4.9
DC2	G/CrN-6	-80	~140	2.03	376	3.0	-	-	5.1
	Ti-4	-80	~140	1.89	360	3.0	-	-	2.9
	TiCrN-16	-80	~140	Cr-2.03 Ti-1.91	Cr-362 Ti-380	4.1	14	300	5.1
	TiCrN-17	-80	~140	Cr-2.03 Ti-1.94	Cr-380 Ti-500	5.1	8	600	4.3
DC3	G/CrN-7	-50	~200	2.03	412	5.1	-	-	4.8
	Ti-5	-50	~200	1.89	360	3.9	-	-	
	TiCrN-18	-50	~200	Cr-2.03 Ti-1.89	Cr-416 Ti-366	2.5	83-100	30	5.1
	TiCrN-20	-50	~200	Cr-2.03 Ti-1.89	Cr-416 Ti-366	2.2	7-10	300	3.5
DC4	G/CrN-8	-80	~200	2.03	412	6.2	-	-	3.9
	Ti-6	-80	~200	1.89	368	4.0	-	-	
	TiCrN-19	-80	~200	Cr-2.03 Ti-1.89	Cr-416 Ti-366	2.4	80-100	30	5.0

3.2 – Composição

A composição dos revestimentos foi determinada por RBS, XPS e AES. Pela primeira destas técnicas, a composição das amostras da série RF teve uma relação 1/1 entre o Cr e N. Relação esta que se considera estequiométrica: CrN. Para os revestimentos da série DC1 obteve-se uma relação sub-estequiométrica relativamente ao azoto: 1/0.90. Para os revestimentos da série DC2 a relação é muito próxima da estequiométrica 1/0.95. Os erros nas determinações destas composições são da ordem dos 3%.

A figura 3.3 mostra espectros RBS de um revestimento simples da série RF, outro da série DC1. A figura 3.4 mostra o espectro de um revestimento multicamada da série DC1. Estes espectros não evidenciam a existência de carbono, oxigénio ou outras impurezas. Sendo estas análises efectuadas até uma profundidade de cerca 1 μm , admiti-se que quantidade de impurezas estará abaixo dos 3 %.

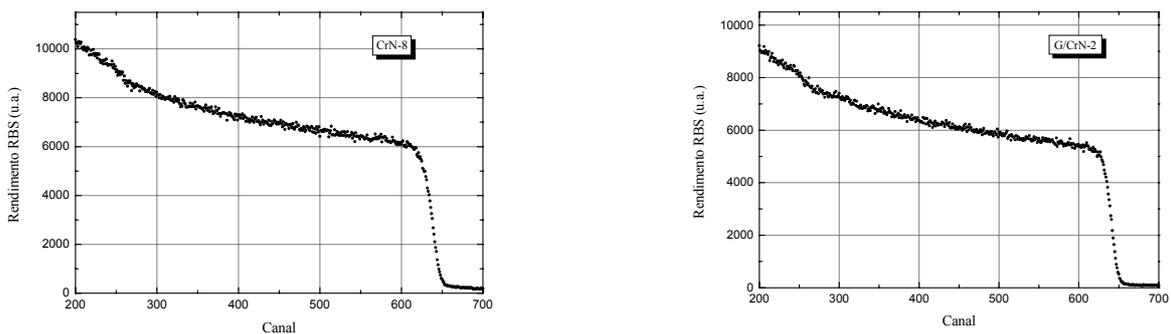


Figura 3.3 – Espectros RBS de um revestimento da série RF (CrN-8) e de um revestimento da série DC1 (G/CrN-2).

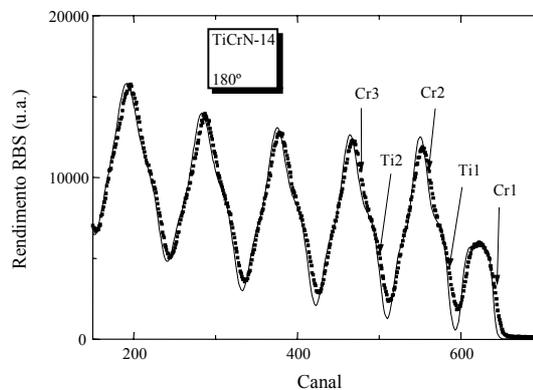


Figura 3.4 – Espectros RBS de um revestimento multicamada da série DC2 (TiCrN-14).

As análises da composição superficial das amostras, obtida por XPS e AES, mostraram que além de crómio e azoto, se detecta também oxigénio e carbono. A presença destes elementos explica-se por contaminação da superfície das amostras após o processo de deposição e pelo facto de a profundidade de análise ser cerca de 5 nm. No entanto a relação entre o crómio e o azoto na superfície é sempre muito próximo da relação estequiométrica (fig. 3.5).

A figura 3.6 mostra espectros XPS dos elementos crómio e azoto do revestimento CrN-2. Aos espectros foi subtraído o fundo, usando o método iterativo não linear de Shirley [10] e o processamento foi efectuado por ajustes com Gaussianas/Lorentzianas baseados no método de Sherwood [10], com o procedimento de tentativa e erro pelo método dos mínimos quadrados. Os ajustes permitiram determinar as posições, alturas, larguras e relação Gaussiana/Lorentziana dos picos.

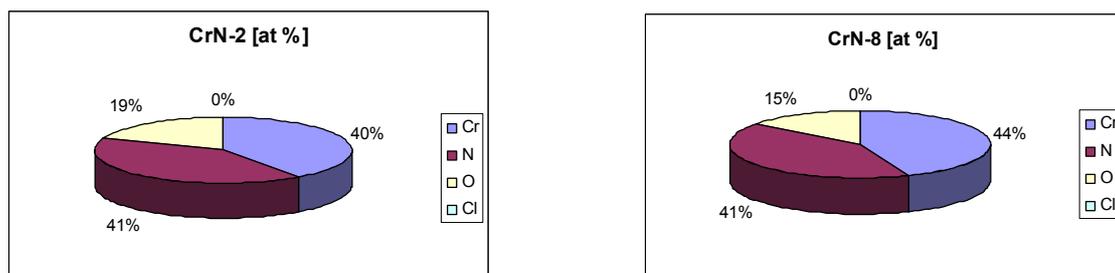


Figura 3.5 – Composição da superfície de dois revestimentos da série RF, obtido a partir de espectros XPS.

Os espectros Cr 2p mostram os picos Cr 2p_{3/2} e Cr 2p_{1/2}. O processamento dos espectros foi efectuado relativamente ao pico Cr 2p_{3/2}, que apresenta normalmente a contribuição de três picos: um pico associado ao CrN centrado a 575.7 eV (Cr1), um pico associado ao Cr centrado a 574.6 eV (Cr2) e um pico associado a crómio oxidado, provavelmente hidróxido de crómio, centrado a 577.5 eV (Cr3). A literatura refere que os picos correspondentes às energias destas ligações químicas aparecem centrados a 575.8 eV (CrN) [6], 574.3 eV (Cr) [7] e 577.3 eV (Cr(OH)₃) [8]. Note-se que é difícil distinguir entre a presença de CrN e β-Cr₂N devido ao facto dos valores da energia de ligação para Cr 2p_{3/2} serem muito próximos ($\Delta E \approx 0.3$ eV).

O espectro N 1s mostra a contribuição de dois picos centrados a 396.6 eV, atribuído ao CrN (N1), e 397.5 eV, atribuído ao β-Cr₂N (N2). Há uma predominância nítida do

primeiro destes picos. A literatura refere estes picos centrados a 396.7 eV para o CrN [6] e 397.4 eV para o β -Cr₂N [9].

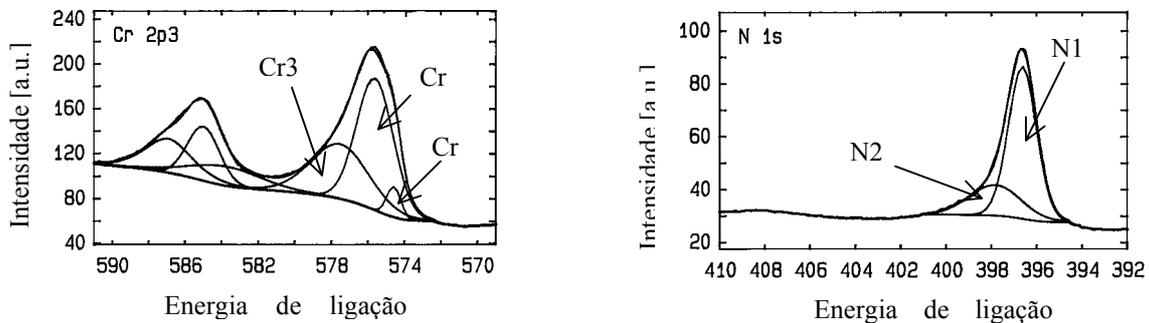


Figura 3.6 – Espectro XPS para os elementos Cr e N e respectivos ajustes, obtidos para a amostra CrN-2.

A proporção entre o elemento crómio e o elemento azoto leva a crer que os revestimentos sejam formados por CrN, mas os espectros XPS mostram poder existir fases de β -Cr₂N ou Cr. No entanto esta situação pode acontecer somente na superfície. A análise da microestrutura dos revestimentos, com o auxílio da difracção de raios-X, poderá permitir distinguir as fases existentes nos revestimentos.

À vista desarmada, os revestimentos produzidos apresentam uma coloração cinzento metálico, excepto as amostras depositadas com polarização nula. Estes últimos não tinham um aspecto homogéneo. Havia áreas que tinham uma coloração semelhante aos outros revestimentos, mas noutras áreas havia uma coloração cinzento mate.

Conclusões

Os revestimentos produzidos são maioritariamente estequiométricos, ou ligeiramente sub-estequiométricos relativamente ao azoto. A informação obtida por XPS indica-nos a possibilidade de existir algum β -Cr₂N à superfície. No capítulo 4 apresentam-se os resultados de XRD e mais alguma informação sobre a microestrutura será obtida.

Os revestimentos produzidos por técnicas PVD têm normalmente um estrutura colunar (ver capítulo 4), sendo a sua compacidade dependente das condições de deposição.

Bibliografia

1. A. Schröer, W. Ensinger and G. K. Wolf, *Materials Science and Engineering*, A140, 625 (1991).
2. Y. Massiani, A. Medjahed, P. Gravier, J. P. Crousier, *Thin Solid Films*, 217, 31-37 (1992).
3. Y. Massiani, P. Gravier, L. Fedrizzi, F. Marchetti, *Thin Solid Films*, 261, 202-208 (1995).
4. L. Cunha, M. Andritschky, K. Pischow, Z. Wang, *Thin Solid Films*, 355-366, 466 (1999).
5. L. Cunha, M. Andritschky, L. Rebouta, K. Pischow, *Surface Coatings & Technology*, 116-119, 1156 (1999).
6. Y. M. Shul'ga, V. N. Troitskii, M. I. Aivazov, Y. G. Borod'ko, *Zh. Neorg. Khim.*, 21, 2621 (1976).
7. C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy* (Ed G. E. Muilenberg), Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division, Eden Prairie, Minn. (1979).
8. F. M. Capece, V. Dicastro, C. Furlani, G. Mattogno, C. Fragale, M. Gargano, M. Rossi, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 27, 119 (1982).
9. M. Romand, M. Roubin, *Analisis*, 4, 309 (1976).
10. D. Briggs, M. P. Sheah (eds) "*Practical Surface Analysis by AES and XPS*", Wiley, Chichester (1983).

Capítulo 4

Caracterização estrutural dos revestimentos

Nada é mais abundante que a inesgotável riqueza da Natureza. Ela mostra-nos apenas superfícies, mas tem um milhão de braços de profundidade.

Ralph Waldo Emerson

Neste capítulo pretende-se estudar a estrutura dos revestimentos e relacionar parâmetros de deposição com as alterações na sua morfologia e microestrutura.

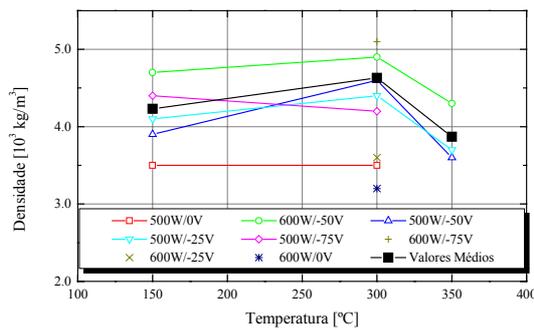
A caracterização estrutural dos revestimentos efectuou-se com o auxílio de algumas técnicas experimentais como a microscopia óptica, microscopia electrónica de varrimento (SEM), microscopia de força atómica (AFM) e difracção de raios-X (XRD).

4.1 - Densidade

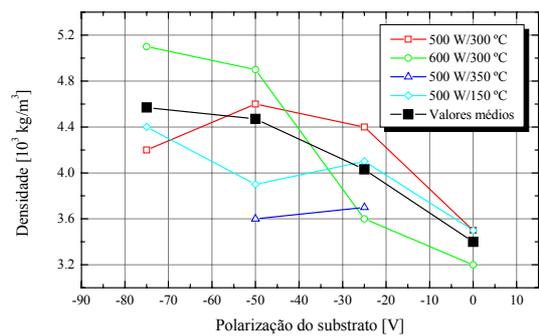
4.1.1 – Revestimentos de nitreto de crómio

A valor da densidade do CrN referido na literatura varia entre $5.90 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ [1] e $6.14 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ [2]. A densidade dos revestimentos produzidos foi calculada através da equação 3.1 e todos eles apresentam uma densidade menor que aquela que é referida na literatura. Estudos acerca da densidade destes revestimentos e a relação com o módulo de Young, foram já publicados pelo autor [3], mas serão objecto de análise mais detalhada no capítulo 5. Entretanto, na figura 4.1(a) verifica-se que, de um modo geral, a densidade aumenta ligeiramente quando a temperatura de deposição aumenta de 150 °C para 300 °C,

mas a partir dos 300 até aos 350 °C, a densidade dos revestimentos produzidos tem tendência a diminuir, contrariando a previsão de Thornton [4]. No entanto estas variações na estrutura não podem deixar de levar em consideração a variação do parâmetro polarização do substrato. Podemos observar nas imagens AFM da figura 4.2 que para uma mesma temperatura de deposição, o aumento da polarização negativa provoca uma maior compacidade dos revestimentos e também que a densidade dos revestimentos de um modo geral aumenta [5,6] (ver figura 4.1(b)).

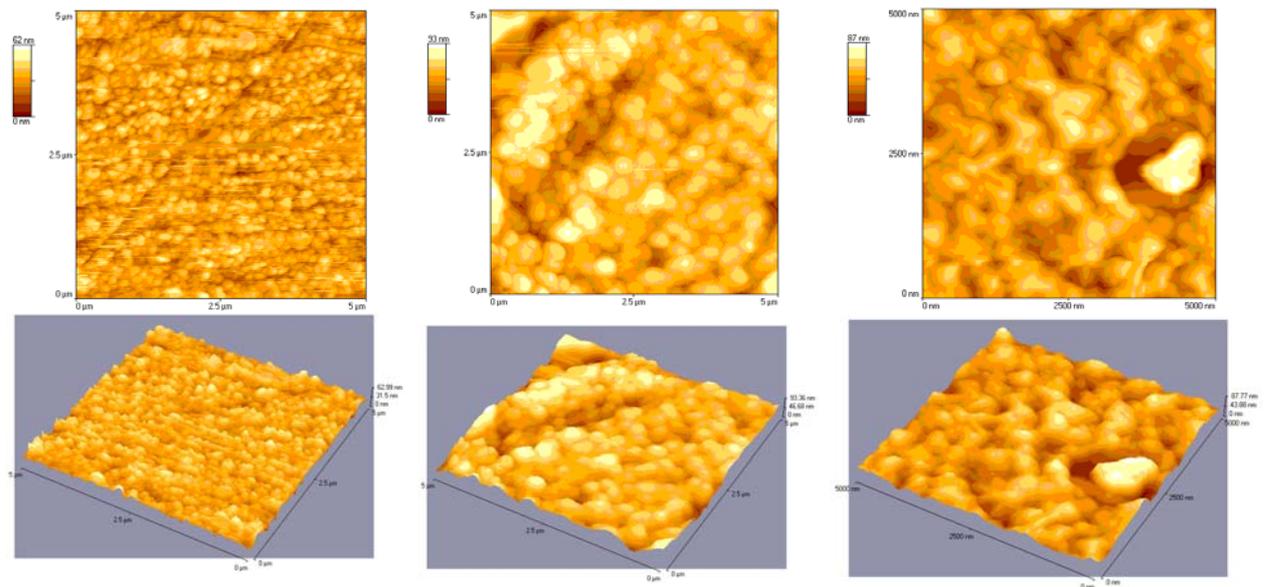


(a)



(b)

Figura 4.1 - Variação da densidade dos revestimentos com a (a) temperatura de deposição; (b) polarização do substrato.



(a)

(b)

(c)

Figura 4.2 - Imagens obtidas por AFM da superfície das amostras (a) CrN-2 (V = 0 V), (b) CrN-8 (V = -50 V) e (c) CrN-16 (V = -75 V)

4.1.2 – Revestimentos multicamada

Partindo da densidade do CrN ($6.14 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ [2]) e do Ti ($4.51 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ [1]) e admitindo uma espessura semelhante para cada tipo de monocamada, a densidade teórica seria aproximadamente $5.45 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$. A densidade dos revestimentos é sempre menor que este valor.

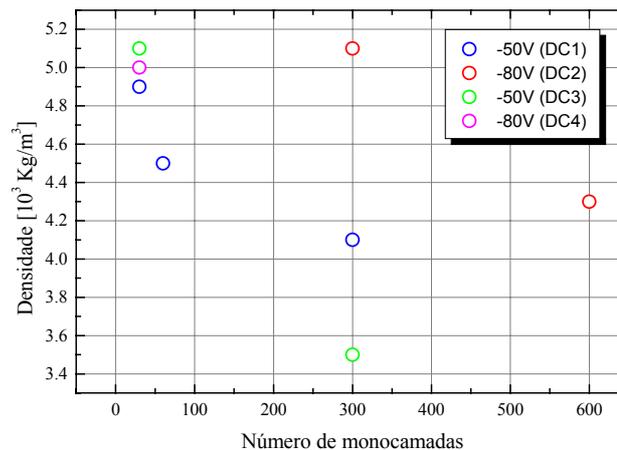


Figura 4.3 - Variação da densidade dos revestimentos multicamada com o número de camadas que os constituem.

Os resultados apontam para um aumento da densidade destes revestimentos com o aumento da polarização do substrato, mas diminui com o aumento do número de camadas, ou seja com a diminuição da espessura das monocamadas (ver figura 4.3). Este facto pode dever-se ao maior número de interfaces entre as camadas de titânio e de nitreto de crómio e essas interfaces serem menos densas que cada uma das camadas que constituem os revestimentos.

4.2 – Morfologia

4.2.1 – Revestimentos de nitreto de crómio

A morfologia dos revestimentos depende das condições de deposição. Nos revestimentos da série RF houve variações da polarização, da temperatura do substrato e, de modo menos significativo, da potência da fonte. No caso dos revestimentos das séries DC, as variações

mais significativas aconteceram com a polarização do substrato, distância alvo-substrato e temperatura.

É típico nos revestimentos PVD o aparecimento de defeitos do tipo poros ou mesmo de estruturas salientes relativamente à superfície do filme (grânulos), o que pode afectar negativamente a resistência à corrosão. A observação da superfície por microscopia óptica permite verificar a existência desse tipo de defeitos (ver figura 4.4).

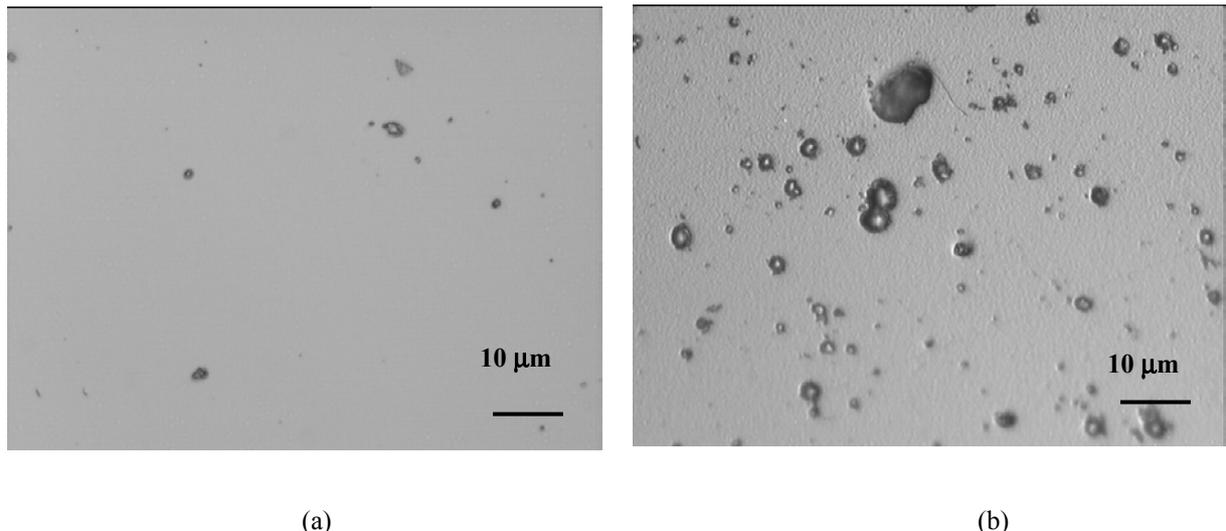


Figura 4.4 - Imagens da superfície dos revestimentos CrN-13 (a) e CrN-16 (b), obtidas por microscópio óptico.

A quantidade de defeitos não é semelhante para todos os revestimentos. A partir de imagens obtidas em microscópio óptico com ampliações de 500× e com auxílio de programas de análise de imagem, efectuou-se uma contagem dos defeitos observados, do seu tamanho e também da sua distribuição por tamanhos. Não se encontra uma relação evidente entre as condições de deposição e a quantidade ou tamanho dos defeitos. Na tabela 4.1 estão quantificados alguns dados recolhidos e tratados relativamente aos defeitos encontrados na superfície dos revestimentos. No entanto a microscopia óptica não permite distinguir com facilidade os poros dos grânulos. Para analisar de um modo mais detalhado a superfície usou-se AFM. Na figura 4.5 nota-se que a quantidade de poros é significativamente menor que a quantidade de grânulos. Esta constatação acontece também para os outros revestimentos. A observação cuidada dos poros parece indicar que estes ocupam posições onde existiam grânulos e que por uma razão não determinada, talvez de tipo mecânico, foram arrancados desse lugar. A composição do revestimento-base e dos grânulos foi comparada por espectroscopia Auger (AES). Não se verificaram variações significativas na composição.

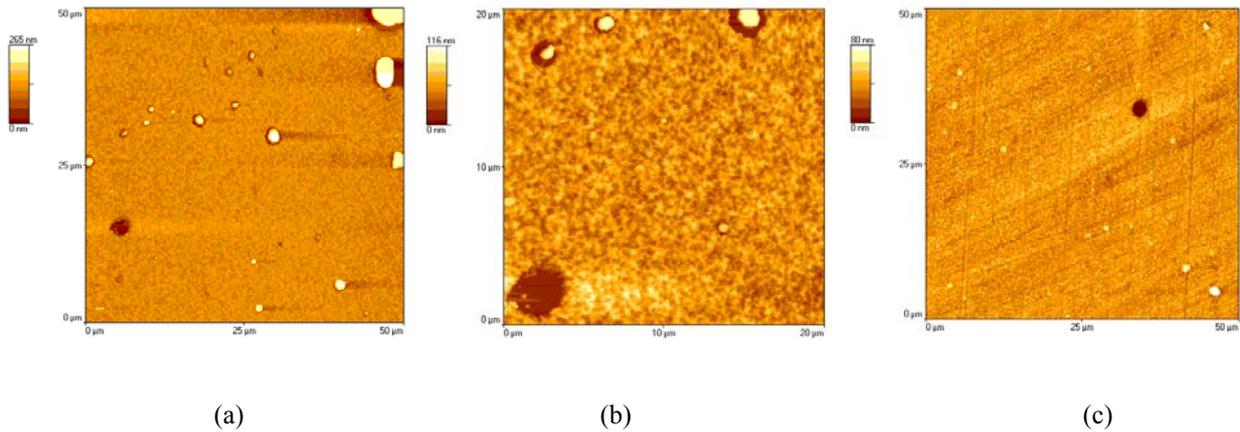


Figura 4.5 - Imagens obtidas por AFM da superfície das amostras (a) CrN-16 (b) CrN-16 (maior ampliação); (c) CrN-21.

Tabela 4. 1 – Dados obtidos a partir de imagens AFM (Rugosidade e Dimensão das colunas) e microscopia óptica (defeitos).

Amostra	Rugosidade [nm]	Dimensão das colunas [nm]	% superficial defeitos 500×	Área média [μm^2] 500×	Densidade defeitos [mm^{-2}] 500×
CrN-2	6.0	341	0.62	0.7	8964
CrN-8	9.1	482	1.98	8.5	2331
CrN-12	6.0	710	1.92	9.2	2080
CrN-13	8.5	568	0.88	1.2	7028
CrN-14	8.2	327	1.75	2.8	5536
CrN-15	10.3	----	3.33	1.3	25530
CrN-16	9.4	569	8.71	9.35	9323
CrN-17	3.5	300	7.52	3.9	19362
CrN-18	8.2	586	1.59	1.0	15490
CrN-19	7.4	576	1.52	1.0	15633
CrN-20	6.6	398	3.18	1.7	18287
CrN-21	5.2	458	1.50	1.7	8677
CrN-22	----	----	2.06	15.1	1362
CrN-23	11.8	219	1.69	1.0	17068
CrN-24	7.3	701	1.03	1.6	6382
CrN-25	9.1	300	0.66	2.7	2438
G/CrN-2	8.0	629	2.33	0.6	43350
G/CrN-6	3.7	215	0.18	5.9	3012
G/CrN-7	12.1	224	1.69	0.5	182007
G/CrN-8	7.5	255	1.43	1.0	60167

Os filmes depositados por pulverização catódica têm normalmente uma estrutura colunar. Esse tipo de estrutura apercebe-se a partir das imagens AFM e também das imagens de SEM (ver figura 4.6).

A relação entre os parâmetros de deposição temperatura e pressão de trabalho e a morfologia e microestrutura dos filmes foi estudada por Thornton [4,7], que elaborou um modelo em meados da década de 70. Os resultados desse estudo basearam-se essencialmente em análises por SEM, o que pode tornar o modelo um pouco simplista, principalmente quando nos dias de hoje se pode investigar mais a fundo os revestimentos por utilização de técnicas como o TEM. De qualquer modo o trabalho publicado por Thornton tem aspectos muito válidos e as dependências entre aqueles dois parâmetros de deposição e a estrutura dos filmes estão esquematizadas no diagrama representado na figura 4.7. O aumento de temperatura durante a deposição vai provocar transições desde uma estrutura colunar aberta (zona 1), para uma estrutura colunar densa (zona T), para duas zonas com estrutura de granular densa, separadas por fronteiras distintas (zonas 2 e 3). De um modo geral, o aumento de temperatura provoca um aumento da densidade dos filmes [4]. O diagrama mostra também que o aumento da pressão gera o efeito oposto criando revestimentos menos densos. Além dos factores temperatura e pressão, a zona 1 pode ser promovida por superfícies rugosas dos substratos e por colocação oblíqua do substrato relativamente ao fluxo de iões.

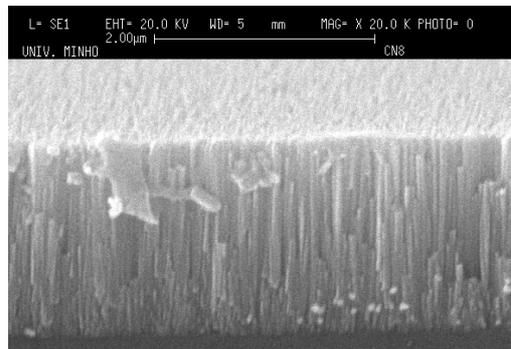


Figura 4.6 – Imagem obtida por SEM do revestimento de nitreto de cromo CrN-8, evidenciando o crescimento colunar.

Sendo o ponto de fusão do CrN 1050 °C [8], decompondo-se a cerca de 1500 °C [2] e admitindo que os revestimentos são essencialmente constituídos por CrN, ao relacionar a temperatura de deposição com a temperatura de fusão do CrN, e considerando a pressão de trabalho usada (entre 0.3 e 0.45 Pa), os revestimentos produzidos situam-se entre a zona 1 e a zona T do diagrama de Thornton. As imagens obtidas por AFM (figura 4.8) mostram a

transição de uma estrutura que pode comparar-se à zona 1 do diagrama de Thornton, para os revestimentos depositados a 150 °C, para uma estrutura semelhante à da zona T para os depositados a 300 °C e 350 °C.

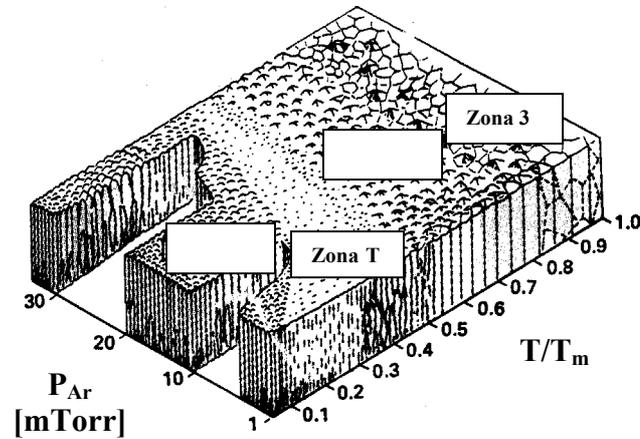


Figura 4.7 – Diagrama de Thornton representando a variação da estrutura dos filmes depositados por pulverização catódica, com a pressão de argônio (P_{Ar}) e com a temperatura do substrato (T/T_m), em que T_m é a temperatura de fusão do material depositado.

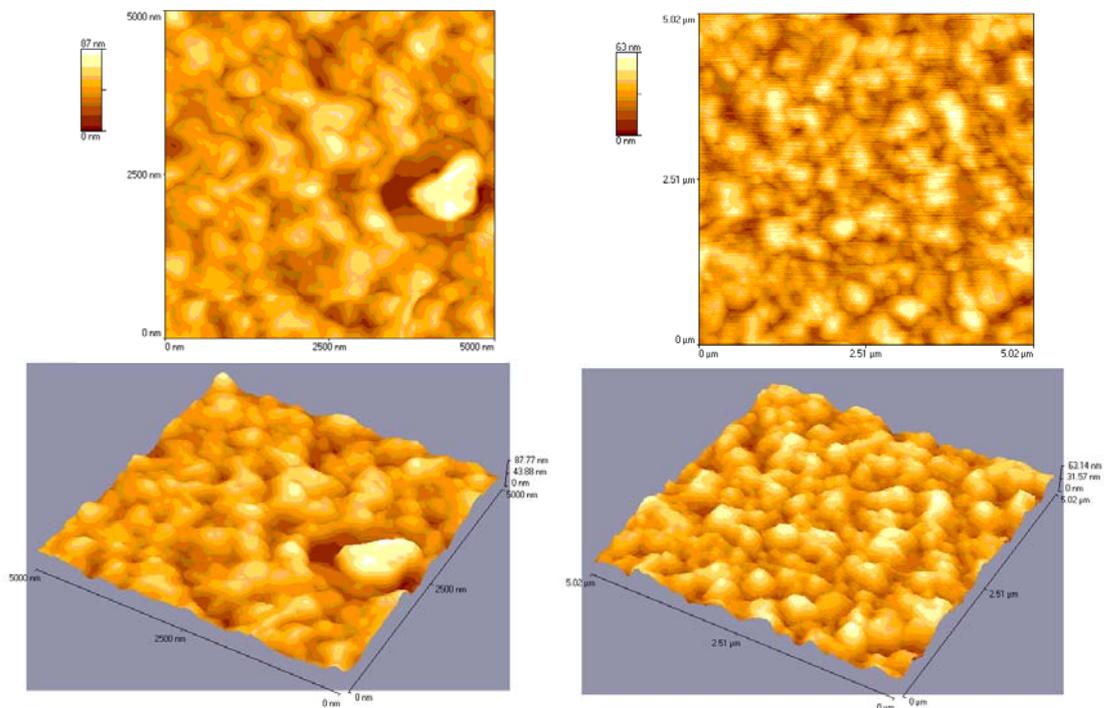


Figura 4.8 – Imagens da superfície obtidas por AFM das amostras (a) CrN-16 (300°C); (b) CrN-19 (150 °C).

Verificou-se na secção 4.2 que, de um modo geral, a densidade aumenta ligeiramente quando a temperatura de deposição aumenta de 150 °C para 300 °C, mas dos 300 °C aos 350 °C, a densidade dos revestimentos produzidos mostrou tendência para diminuir. No entanto, tal como referimos, deve-se ter em consideração a polarização do substrato. De facto, a polarização do substrato durante a deposição pode causar variações estruturais semelhantes à variação da temperatura ou da pressão.

Na pulverização catódica, as partículas que se depositam têm energia relativamente baixa, sendo da ordem das unidades ou poucas dezenas de eV. As partículas provenientes do alvo são predominantemente neutras, de modo que a aplicação de uma polarização negativa do substrato provoca que alguns iões positivos provenientes do plasma se orientem para o substrato. A energia destes iões depende da polarização e da pressão, sendo neste caso da ordem das dezenas de eV. O aumento da polarização negativa do substrato provoca naturalmente o aumento da energia dos iões positivos que colidem com o substrato [9,10]. O seu impacto no substrato aumenta a mobilidade dos ad-átomos, provocando o aquecimento do substrato e gerando defeitos pontuais devido a deslocações atómicas resultando em defeitos intersticiais e vazios (“*vacancies*”), na estrutura dos filme depositado [10,11,12]. Geralmente o aumento da polarização negativa do substrato provoca uma deslocação da zona T do diagrama de Thornton para temperaturas mais baixas [13]. Já foi mostrado que o aumento da polarização negativa provoca uma maior compacidade na estrutura colunar e que a densidade dos revestimentos de um modo geral aumenta [5,6] (ver figura 4.1(b)).

A microscopia de força atómica, além de nos mostrar a estrutura e compacidade dos revestimentos, permitiu também calcular a dimensão das colunas e a rugosidade da superfície (ver tabela 4.1).

Não se encontra relação entre as condições de deposição e a dimensão das colunas. Como já foi referido, a alteração mais significativa prende-se com a estrutura colunar mais compacta devido ao aumento da polarização do substrato.

4.2.2 – *Revestimentos Multicamada*

Os revestimentos produzidos apresentam uma coloração cinzento metálico, tal como os revestimentos produzidos por fonte RF.

A densidade dos revestimentos aumenta com a polarização do substrato, mas diminui com o aumento do número de camadas, ou seja com a diminuição da espessura das monocamadas, tal como se referiu na secção 4.1.2.

Estes revestimentos apresentam também uma estrutura colunar. A microscopia de força atómica permitiu medir a dimensão das colunas. Os dados apresentam-se na tabela 4.2.

Uma das preocupações para produzir os revestimentos multicamada era a de impedir a propagação de poros desde a superfície até à interface revestimento/substrato. Nota-se que a área média dos defeitos e a percentagem de área ocupada por estes defeitos em relação à área analisada é, na maior parte dos casos, bastante menor nestes revestimentos do que para os filmes da série RF. O seu desempenho em ambientes corrosivos deve beneficiar deste facto.

Tabela 4. 2 – Dados obtidos a partir de imagens AFM (Rugosidade e Dimensão das colunas) e microscopia óptica (cálculos relativamente aos defeitos).

Amostra	Rugosidad e [nm]	Dimensão das colunas [nm]	% superficia l defeitos 500×	Área média [μm^2] 500×	Densidade defeitos [mm^{-2}] 500×
G/CrN-2	8.0	629	2.33	0.6	43350
TiCrN-11	6.2	337	0.46	0.9	5092
TiCrN-12	5.9	414	0.62	3.1	2008
TiCrN-13	4.0	295	0.50	5.0	1000
TiCrN-14	6.4	449	0.70	1.0	7028
Ti-4	----	----	1.40	7.5	1864
G/CrN-6	3.7	215	0.18	5.9	3012
TiCrN-16	1.9	183	0.99	0.6	15418
TiCrN-17	2.4	367	1.21	1.0	12191
Ti-5	----	----	0.74	7.4	1004
G/CrN-7	12.1	224	1.69	0.5	182007
TiCrN-18	7.4	323	0.98	0.7	13291
TiCrN-20	5.0	221	0.08	0.7	1090
Ti-6	----	----	2.19	6.8	3203
G/CrN-8	7.5	255	1.43	1.0	60167
TiCrN-19	6.1	357	0.20	1.5	789

Aparentemente o aumento do número de camadas faz diminuir a dimensão das colunas e também diminuir a rugosidade dos revestimentos (figura 4.9).

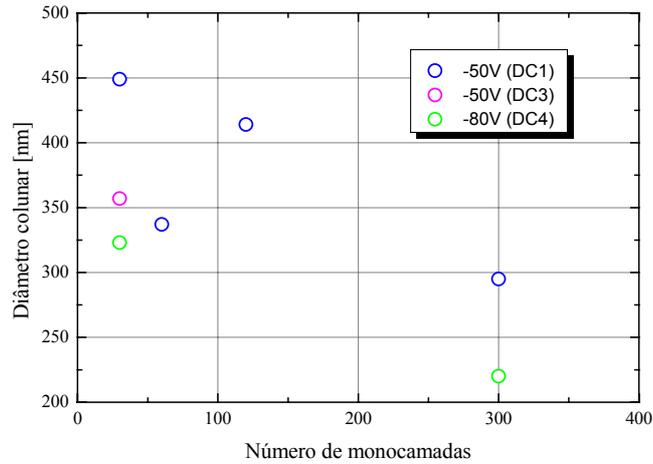


Figura 4.9 – Variação do diâmetro das colunas com o número de monocamadas.

4.3 - Microestrutura

As características cristalinas dos filmes dependem também das condições de deposição. O estudo da microestrutura dos revestimentos baseia-se essencialmente na análise dos padrões de difracção de Raios-X, resultante da interacção da radiação $\text{CuK}\alpha$ com as amostras. Nesta secção identificam-se de fases, analisam-se as orientações cristalinas/textura, calcula-se o tamanho dos cristais e as microtensões, relacionam-se as deformações com as macrotensões.

Em todos os padrões de difracção se detectaram sinais do substrato. Significa que toda a espessura dos revestimentos foi analisada e conseqüentemente o resultado obtido é uma média sobre toda a espessura do filme.

As tensões nos revestimentos de nitreto são normalmente elevadas. A produção de filmes multicamada com a introdução de camadas metálicas alternando com as camadas cerâmicas pode aumentar a capacidade de deformação plástica do revestimento, relaxando as tensões, além de poder reduzir a porosidade.

4.3.1 – Fases

Os revestimentos de nitreto de crómio são produzidos a partir de alvos de crómio e do gás reactivo azoto. Há possibilidades de se detectarem fases cristalinas de Cr (estrutura cúbica

de corpo centrado - ccc), de CrN (estrutura cúbica de faces centradas – fcc), β -Cr₂N (estrutura hexagonal) ou estruturas mistas. Nos filmes multicamada poderá detectar-se a fase hexagonal do Ti, devido às camadas de titânio.

O espaçamento entre planos para a estrutura cúbica é dada pela expressão [14]:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (4.1)$$

sendo a o parâmetro da rede. Relacionando a expressão 4.1 com a lei de Bragg (relação 1.3) obtém-se a expressão 4.2 que permite calcular os ângulos de difracção para os quais devem aparecer os picos referentes às difracção nos diferentes planos (hkl) do CrN ($a = 4.140 \text{ \AA}$ [15]) e do Cr ($a = 2.8839 \text{ \AA}$ [16]).

$$2\theta_{hkl} = 2 \arcsen \frac{\lambda \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2a} \quad (4.2)$$

No caso do β -Cr₂N e do Ti, tendo estrutura hexagonal, o espaçamento entre planos pode ser encontrado a partir da expressão [14]:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (4.3)$$

sendo a e c os parâmetros da rede hexagonal. Os ângulos para os quais podem aparecer os picos referentes à difracção nos planos do β -Cr₂N ($a = 4.8113(2) \text{ \AA}$, $c = 4.4841(2) \text{ \AA}$ [17]) e do Ti ($a = 2.9505(1) \text{ \AA}$, $c = 4.6826(3) \text{ \AA}$ [18]) podem ser obtidos por:

$$\text{sen}^2 \theta = \frac{\lambda^2 \left[4(h^2 + hk + k^2)c^2 + 3a^2l^2 \right]}{12a^2c^2} \quad (4.4)$$

Existe a possibilidade de aparecerem picos de Cr, CrN, β -Cr₂N e Ti nos ângulos de difracção referidos na tabela 4.3.

Tabela 4. 3– Localização dos picos e identificação dos planos cristalinos do Cr, CrN, β -Cr₂N e Ti quando são difractados raios-X CuK α .

2θ [°]	Material	(hkl)	2θ [°]	Material	(hkl)
29.3	β -Cr ₂ N	(101)	62.5	β -Cr ₂ N	(300)
35.1	Ti	(100)	62.9	Ti	(110)
37.4	β -Cr ₂ N	(110)	63.6	CrN	(220)
37.6	CrN	(111)	64.6	Cr	(200)
38.4	Ti	(002)	67.4	β -Cr ₂ N	(113)
40.2	Ti	(101)	70.7	Ti	(103)
40.2	β -Cr ₂ N	(002)	74.2	Ti	(200)
42.6	β -Cr ₂ N	(111)	74.8	β -Cr ₂ N	(220)
43.4	β -Cr ₂ N	(200)	76.2	Ti	(112)
43.7	CrN	(200)	76.3	CrN	(311)
44.4	Cr	(110)	77.4	Ti	(201)
48.2	β -Cr ₂ N	(201)	79.7	β -Cr ₂ N	(302)
53.0	Ti	(102)	80.3	CrN	(222)
56.1	β -Cr ₂ N	(112)			

Obtiveram-se padrões de difracção de raios-X de todas as amostras revestidas e também do substrato.

4.3.1.1 - Revestimentos de nitreto de crómio

Na figura 4.10 representam-se os padrões de difracção de uma amostra da série RF (CrN-2) e de uma amostra da série DC2 (G/CrN-6). Ambas as amostras mostram a existência de picos correspondentes a planos cristalinos da estrutura cúbica de faces centradas (cfc) do CrN ((111) e (222) para a amostra CrN-2 e (111), (200), (220) e (311) para a amostra G/CrN-6. Nota-se a existência do pico (110) do Cr correspondente ao substrato de aço inoxidável. Os picos de G/CrN-6 e de bastantes outras amostras, como se verá a seguir, estão deslocados para menores valores de 2θ devido à existência de tensões residuais de compressão (ver capítulo 5). Somente as amostras G/CrN-2, G/CrN-7 e G/CrN-8 apresentam os picos de difracção deslocados para valores de 2θ maiores (ver figura 4.11). Neste casos os revestimentos estão sob tracção.

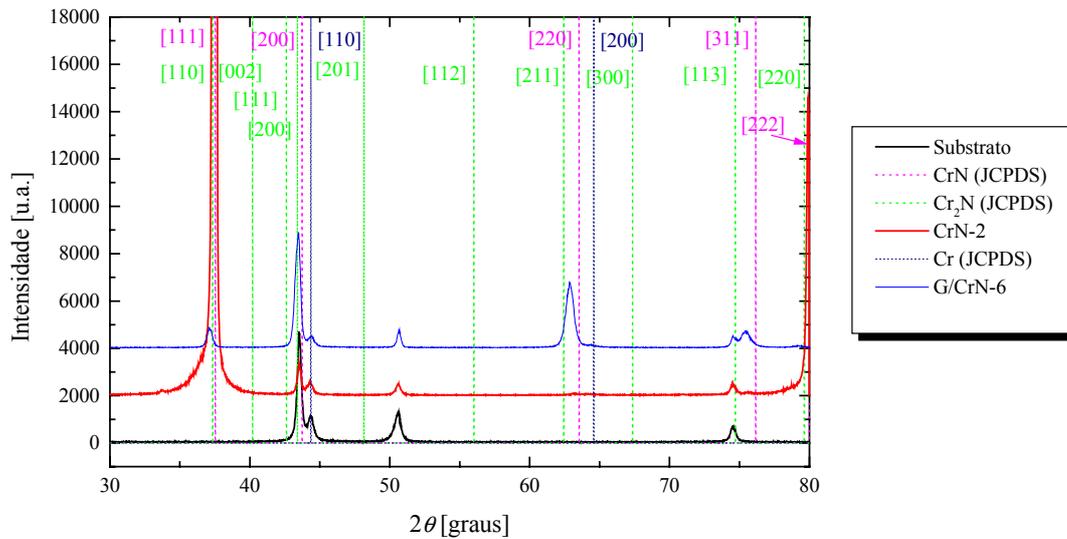


Figura 4.10 – Padrões de difracção das amostras CrN-2 e G/CrN-6. No gráfico mostram-se também as posições angulares de picos correspondentes a planos de difracção do CrN, Cr₂N, e Cr, de acordo com as tabelas JCPDS.

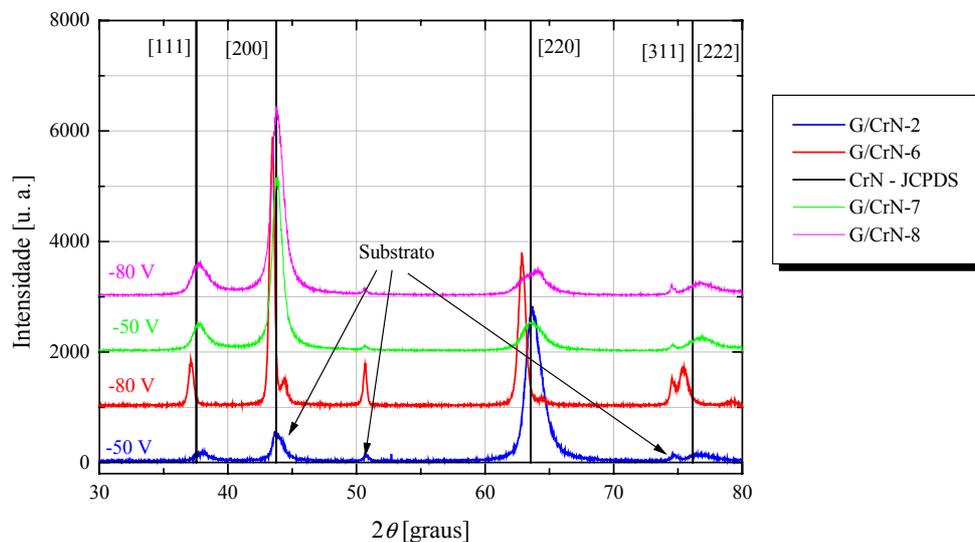


Figura 4.11 – Padrões de difracção das amostras com revestimentos monolíticos das séries DC.

Não é evidente o aparecimento de picos correspondentes a planos cristalinos do Cr₂N. Existe a possibilidade de sobreposição dos picos correspondentes aos planos (111) do CrN e (110) do Cr₂N, que nos parece remota, como se pode analisar pelos padrões de difracção das amostras CrN-2 e CrN-23, representados na figura 4.12. Como estes revestimentos estão em

compressão (ver secções 4.3.4 e 5.1), os picos aparecem deslocados para menores valores de 2θ .

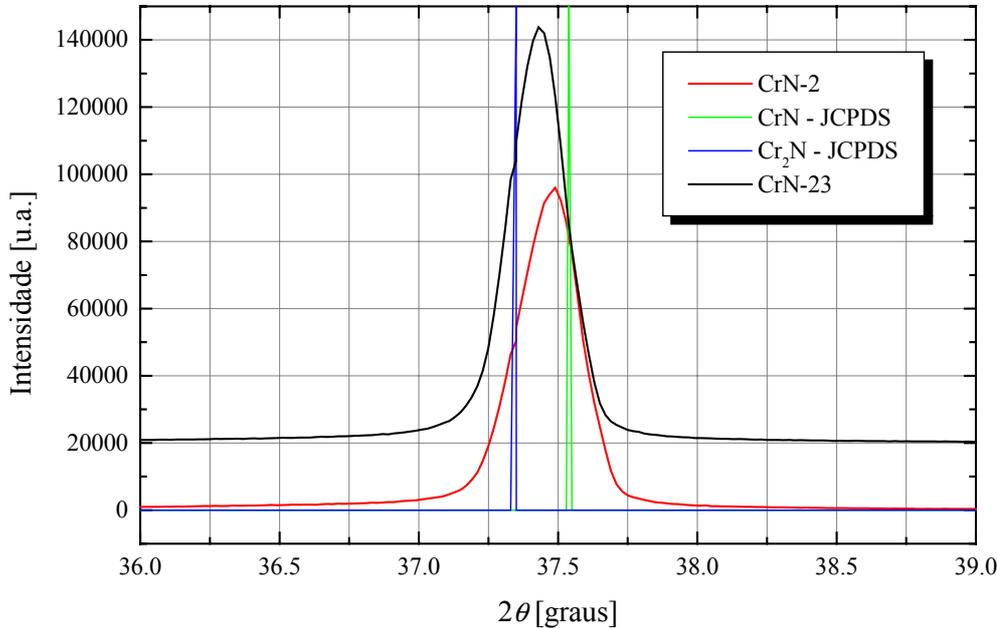


Figura 4.12 – Padrões de difracção das amostras CrN-2 e CrN-23, evidenciando a posição angular do pico ,ais intenso e comparando-a com a posição angular dos planos (111) do CrN e (110) do β -Cr₂N, de acordo com as tabelas JCPDS.

4.3.1.2 – Revestimentos Multicamada

Os revestimentos simples de nitreto de crómio das séries DC foram depositados nas condições que deram origem às monocamadas de nitreto de crómio dos filmes multicamada. Não se evidencia a presença de fases de Cr₂N.

Os padrões de difracção mostram a existência de picos correspondentes a planos cristalinos da estrutura cúbica de faces centradas (cfc) do CrN ((111), (200), (220) e (311)). A amostra G/CrN-6 evidencia ainda a presença do pico (222). Os picos de G/CrN-6 estão deslocados para menores valores de 2θ devido à existência de tensões residuais de compressão (ver secções 4.3.4 e 5.1). As amostras G/CrN-2, G/CrN-7 e G/CrN-8 tem os picos de difracção deslocados para valores de 2θ maiores (ver figura 4.11), e neste caso os revestimentos estão sob tracção.

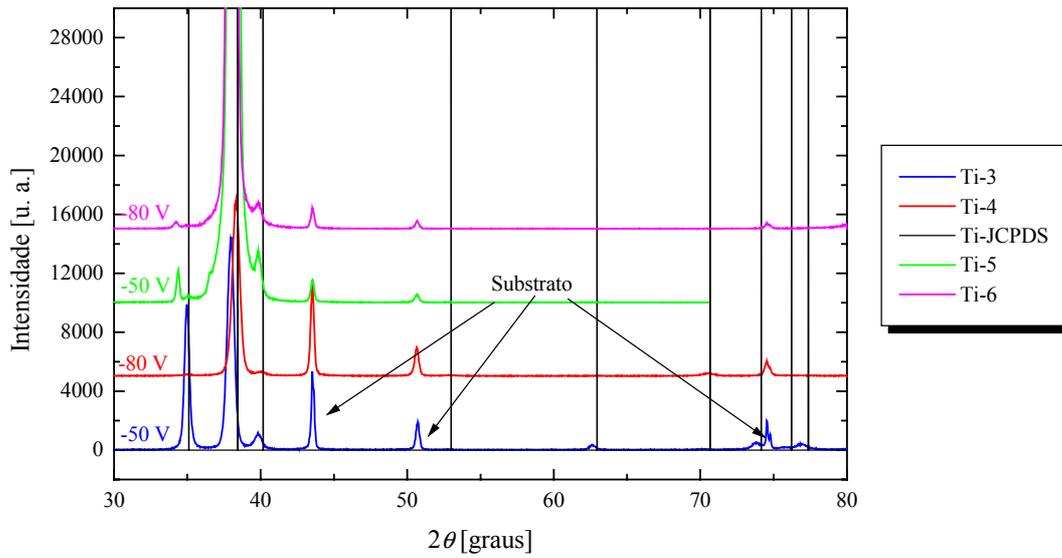


Figura 4.13 – Padrões de difracção das amostras com revestimento de titânio. No gráfico mostram-se também as posições angulares de picos correspondentes a planos de difracção do Ti, de acordo com as tabelas JCPDS.

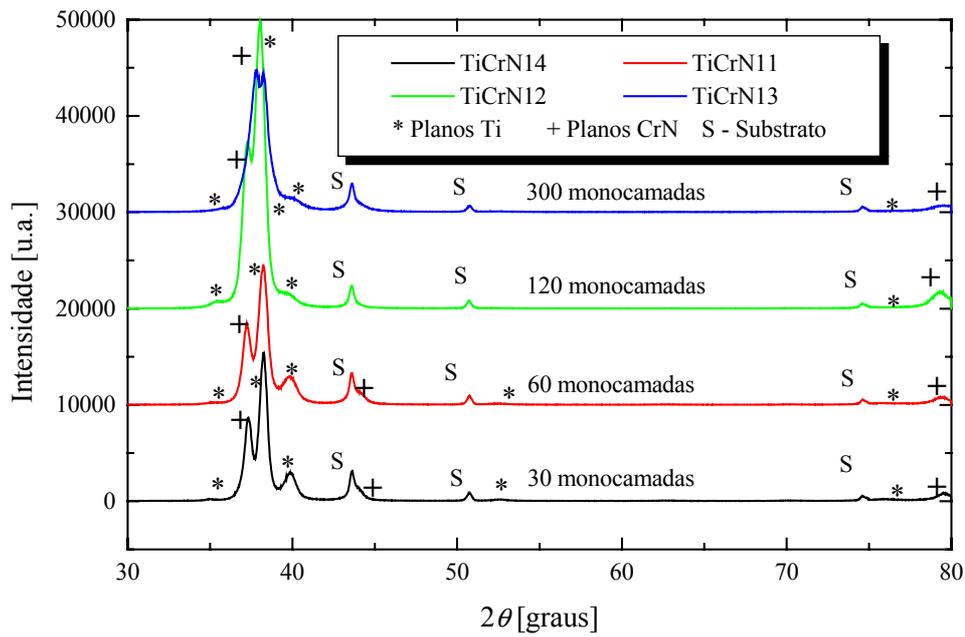


Figura 4.14 – Padrões de difracção das amostras com revestimento multicamada da série DC1.

Relativamente aos padrões de difracção das amostras de Ti, pode verificar-se a presença de picos correspondentes a difracções em vários planos da fase hexagonal do titânio

(100), (002), (101), (102), (103) e (112) (figura 4.13). Estes revestimentos estão em compressão.

Os padrões de difracção dos revestimentos multicamada apresentam algumas características interessantes. Não se pode afirmar que os difractogramas correspondam a uma sobreposição dos padrões de difracção dos revestimentos simples de Ti e de CrN. Os padrões de XRD são mais definidos para os revestimentos com camadas de espessuras maiores (ver figuras 4.14, 4.15, 4.16).

Relativamente às fases presentes, detectam-se essencialmente planos cristalinos da fase hexagonal do Ti e da fase cúbica do CrN.

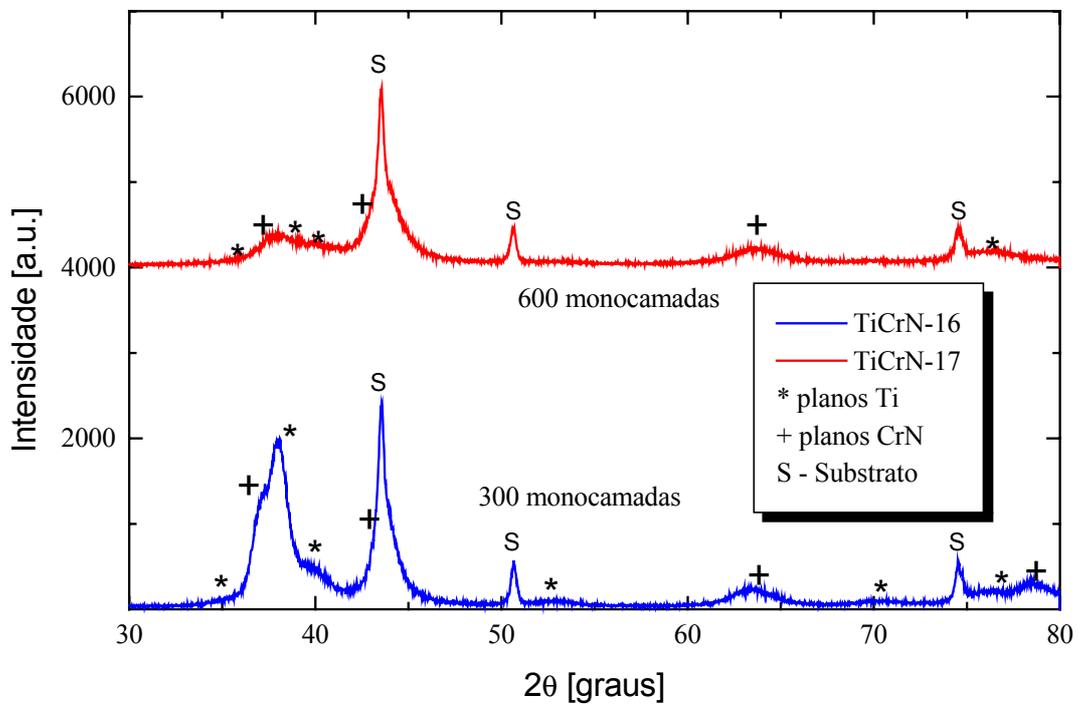


Figura 4.15 – Padrões de difracção das amostras com revestimento multicamada da série DC2.

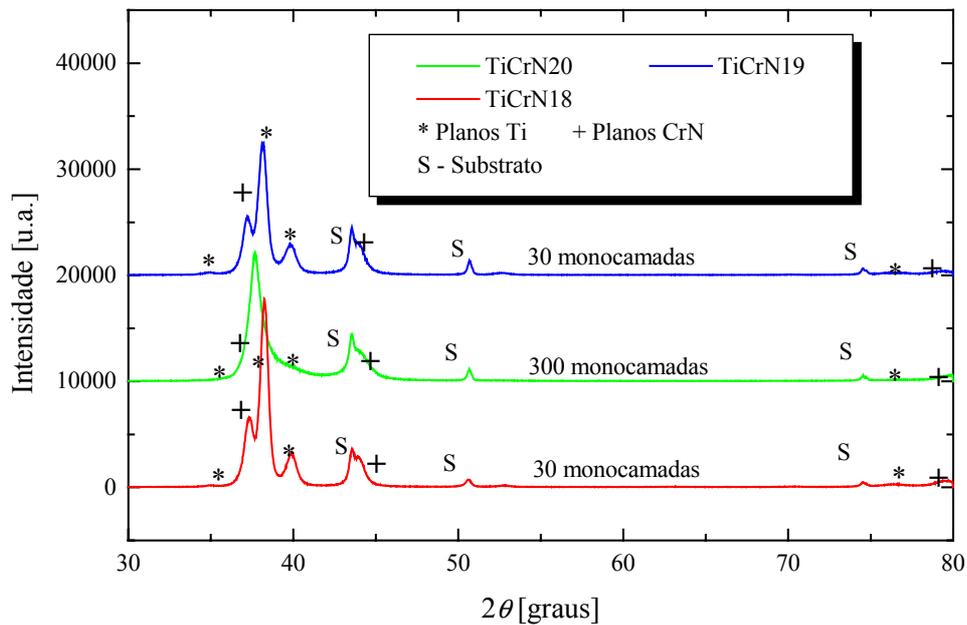


Figura 4.16 – Padrões de difração das amostras com revestimento multicamada da série DC3 e DC4.

4.3.2 – Orientações Cristalinas

A orientação dos cristais nos revestimentos não é necessariamente aleatória, como num pó. As condições de deposição podem favorecer um crescimento preferencial de acordo com determinada orientação. Alguns revestimentos são texturados, mas a maior parte evidenciam várias orientações cristalinas. De acordo com a geometria do difractómetro usado, pode-se calcular factores de orientação, ao comparar as intensidades medidas com as intensidades tabeladas. O factor de orientação relativamente ao pico (111) pode ser obtido a partir da expressão:

$$r(hkl) = \frac{I_{\text{exp}}(hkl)I(111)}{I(hkl)I_{\text{exp}}(111)} \quad (4.5)$$

Se aparecer mais que um pico relativamente ao qual este factor é próximo da unidade, não se pode falar em orientação preferencial. Para um pico com um factor muito menor que um, essa orientação é desfavorecida.

4.3.2.1 – Revestimentos de nitreto de crómio

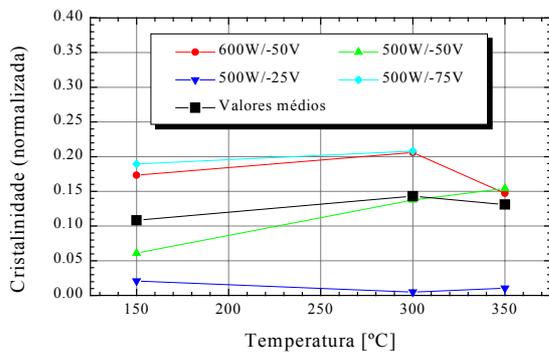
De acordo com a tabela JCPDS, o pico referente ao plano (200) do CrN é aquele que deve apresentar maior intensidade. Nem sempre acontece relativamente aos revestimentos obtidos. Em grande parte dos filmes nota-se uma predominância do pico correspondente ao plano (111), sendo mesmo o único plano detectado nos revestimentos texturados, por isso mesmo toma-se como referência o pico correspondente a este plano. Fazendo os cálculos do factor $r(hkl)$ para os diversos planos (excepto (222) por ser múltiplo do (111)) dos revestimentos de nitreto de crómio detectados entre $30^\circ < 2\theta < 80^\circ$, obtemos os resultados que se apresentam na tabela 4.4.

Tabela 4. 4 – Razão de intensidade dos picos de difracção do CrN para os revestimentos de nitreto de crómio, considerando o pico do plano (111) como 100%, assim como a orientação relativa (factor $r(hkl)$) relativamente ao plano (111).

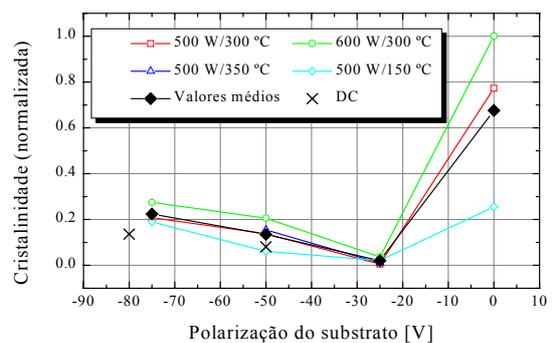
	(111)	(200)	(220)	(311)	$r(111)$	$r(200)$	$r(220)$	$r(311)$
CrN	80	100	80	60	1	1	1	1
CrN-2	100	0	0	1	1	0	0	0.01
CrN-8	28	100	37	3	1	2.86	0	0.14
CrN-12	100	37	0	3	1	0.3	0	0.04
CrN-13	100	85	0	2	1	0.68	0	0.03
CrN-14	100	48	0	3	1	0.38	0	0.04
CrN-15	57	100	0	0	1	1.40	0	0
CrN-16	82	100	0	23	1	0.98	0	0.37
CrN-17	55	100	0	0	1	1.45	0	0
CrN-18	100	2	0	0	1	0.02	0	0
CrN-19	100	84	0	0	1	0.67	0	0
CrN-20	20	100	0	0	1	4.00	0	0
CrN-21	42	100	0	0	1	1.90	0	0
CrN-22	100	51	0	0	1	0.41	0	0
CrN-23	100	1	0	0	1	0.01	0	0
CrN-24	22	100	0	0	1	3.64	0	0
CrN-25	100	55	0	0	1	0.44	0	0
G/CrN-2	4	1	100	0	1	0.20	25	0
G/CrN-6	20	74	100	0	1	2.96	5	0
G/CrN-7	42	35	100	32	1	0.67	2.38	1.02
G/CrN-8	24	100	30	11	1	3.33	1.25	0.61

Os revestimentos depositados com polarização nula do substrato (CrN-2, CrN-18 e CrN-23) são texturados, acontecendo uma orientação preferencial do plano (111) paralelo à superfície. Esta orientação preferencial, com um pico de difracção intenso e estreito, foi observada por outros autores para filmes de nitreto de cromo depositados sem polarização de substrato por pulverização catódica reactiva em magnetron [19,20]. Todos os outros revestimentos mostram presença não negligenciável de outras orientações. De entre todos os outros revestimentos os CrN-12, CrN-14, CrN-22 e CrN-25, são aqueles em que se pode dizer que o crescimento preferencial acontece com o plano (111) paralelo à superfície, de qualquer modo o factor $r(200)$ é já relativamente elevado. Por outro lado as amostras das séries DC, principalmente G/CrN-2, mostram uma orientação preferencial com o plano (220) paralelo à superfície.

O factor temperatura do substrato afecta o estado cristalino dos revestimentos. A primeira verificação que é possível fazer é que a cristalinidade tem tendência a aumentar com o aumento de temperatura, mas de um modo geral esse aumento é pequeno (ver figura 4.17(a)). É de esperar que uma maior temperatura durante a deposição induza uma orientação preferencial dos cristais. Se a taxa de deposição for baixa pode obter-se um crescimento epitaxial [9].



(a)



(b)

Figura 4.17 - (a) Variação da cristalinidade com a temperatura de deposição; (b) Variação da cristalinidade com a polarização do substrato.

Ao fazer variar o parâmetro temperatura do substrato, durante a deposição, entre os 150 e os 350 °C, para os filmes da série RF, detectaram-se as seguintes alterações nos padrões de difracção de raios-X destes revestimentos:

- O aumento de temperatura não provocou o surgimento de novas orientações, ou o desaparecimento de outras, mas de um modo geral, a intensidade dos picos detectados a temperaturas de deposição mais baixas aumenta, como se pode constatar pela figura 4.18;
- Este aumento de temperatura aumenta em média a cristalinidade dos revestimentos. (ver figura 4.17(a));

A temperaturas mais elevadas, os cristais ou proto-cristais presentes nas ilhas que se vão formando durante o processo de deposição, podem mais facilmente adquirir a orientação termodinamicamente mais estável [9]. Nestes revestimentos a orientação (111) do CrN paralela à superfície da amostra é a orientação preferencial.

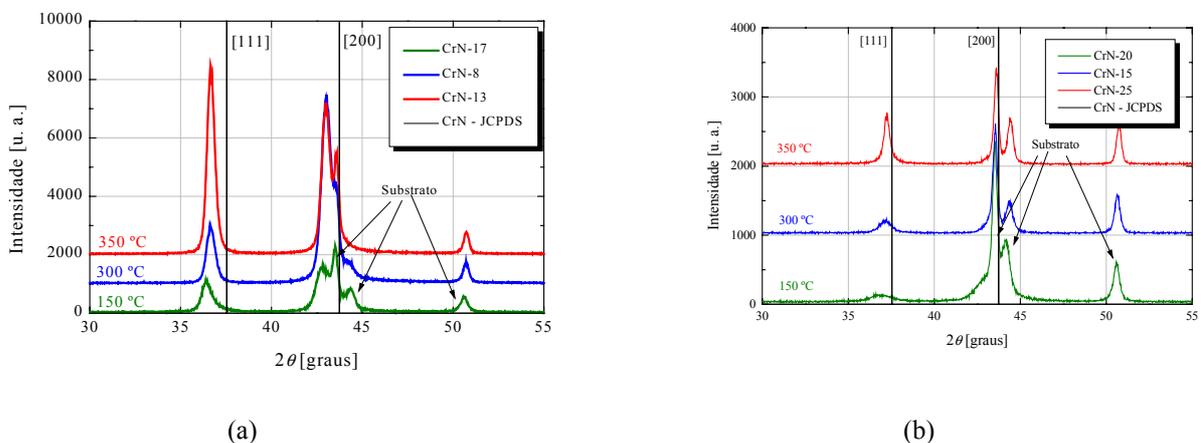


Figura 4.18 - Padrões de difracção de amostras de revestimentos monolíticos evidenciando as alterações na intensidade dos picos com a temperatura de deposição.

A aplicação de uma polarização negativa do substrato provoca o bombardeamento do substrato por parte dos iões positivos presentes no plasma. A energia destes iões depende da polarização e da pressão, mas será tanto maior quanto maior o valor da polarização negativa aplicada. A sua energia é suficiente para causar alterações na microestrutura dos

revestimentos, causando defeitos na rede [10], apesar de um aumento de densidade. No caso dos revestimentos da série RF as alterações detectadas pela variação deste parâmetro de deposição, podem ser resumidas do seguinte modo:

- Revestimentos texturados quando a deposição ocorre com o substrato ligado à terra (0 V), apresentando uma orientação preferencial do plano (111) do CrN paralelo à superfície da amostra. Ao introduzir polarização negativa, aparecem picos de difracção correspondentes a novas orientações ((200), (311)) (ver figuras 4.19);
- Com baixa polarização (-25 V) o grau de cristalinidade é baixo (os picos de difracção apresentam intensidade muito baixa - CrN-15, CrN-20, CrN-21, CrN-25), mas que aumenta com o aumento da polarização negativa, até -75 V (ver figura 4.17(b)). No entanto a maior cristalinidade verifica-se para os revestimentos depositados sem polarização de substrato (CrN-2, CrN-18, CrN-23);

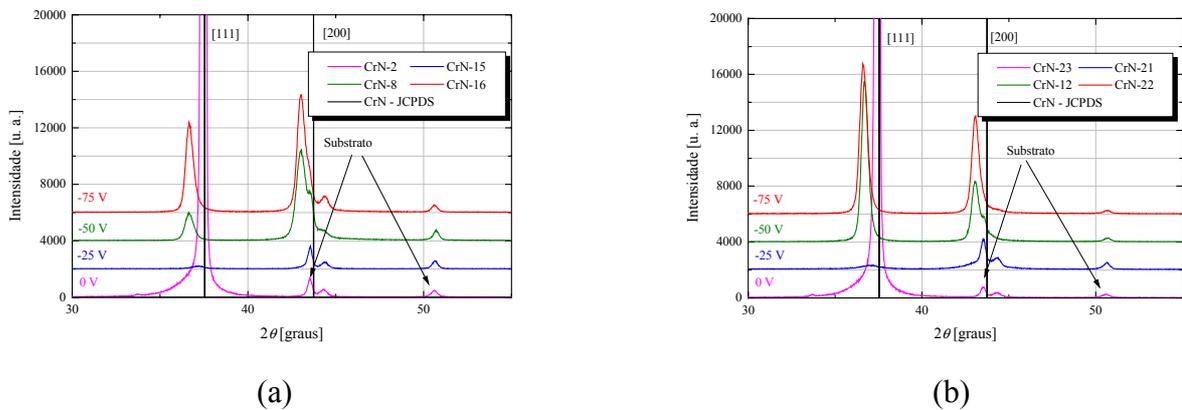


Figura 4.19 - Padrões de difracção de amostras de revestimentos monolíticos evidenciando as alterações na intensidade dos picos com a polarização do substrato.

Na figura 4.19 pode notar-se que nos revestimentos depositados sem polarização de substrato (CrN-2, CrN-23), o pico correspondente à difracção no plano (111) é muito intenso, podendo ter uma intensidade com uma ordem de grandeza superior relativamente ao mesmo pico de outros revestimentos, aparecendo também o pico correspondente ao plano (222), múltiplo daquele. Os picos estão normalmente deslocados para os menores ângulos, resultado da existência de tensões de compressão. Sem este desvio, o pico correspondente ao plano cristalino (222) não seria detectável neste varrimento pois apareceria para $2\theta > 80^\circ$.

Provavelmente a orientação termodinamicamente mais estável é aquela em que o plano (111) do CrN é paralelo à superfície da amostra. Ao ser aumentada a energia dos iões que chegam ao substrato, devido ao aumento da polarização, torna-se menos provável o rearranjo dos ad-átomos de modo que os cristais cresçam com orientação preferencial. Deste modo aparecem outras orientações.

4.3.2.2 – Revestimentos Multicamada

Antes da análise dos revestimentos multicamada, deve notar-se que os padrões de raios-X representados na figura 4.11, para as amostras de nitreto de crómio das séries DC (G/CrN-2, G/CrN-6, G/CrN-7, G/CrN-8) mostram os picos dos revestimentos de nitreto de crómio depositados nas condições que são utilizadas nas monocamadas de nitreto de crómio. O picos correspondentes aos planos CrN (200) e (220) são os mais intensos, mas é detectada também a presença dos planos (111), (311) e (222) (este só para G/CrN-6). De um modo geral os picos da amostra G/CrN-6 são os mais bem definidos.

É curioso verificar que os revestimentos de nitreto de crómio da série DC apresentaram uma estrutura cristalina diferente quando comparados com os da série RF. O pico referente ao plano (220), nunca se tinha evidenciado nos revestimentos das séries RF.

Tabela 4. 5 – Razão de intensidade dos picos de difracção do CrN para os revestimentos multicamada, considerando o pico do plano (111) como 100%, assim como a orientação relativa (factor $r(hkl)$) relativamente ao plano (111).

	(111)	(200)	(220)	(311)	$r(111)$	$r(200)$	$r(220)$	$r(311)$
CrN	80	100	80	60	1	1	1	1
TiCrN-11	100	0	0	0	1	0	0	0
TiCrN-12	100	0	0	0	1	0	0	0
TiCrN-13	100	0	0	0	1	0	0	0
TiCrN-14	100	0	0	0	1	0	0	0
TiCrN-16	100	0	0	0	1	0	0	0
TiCrN-17	100	0	0	0	1	0	0	0
TiCrN-18	100	20	0	9	1	0.16	0	0.12
TiCrN-20	100	7	1	18	1	0.05	0.01	0.24
TiCrN-19	100	30	0	12	1	0.24	0	0.16

Nos revestimentos multicamada os padrões de XRD para o CrN mostram orientações completamente distintas quando comparadas revestimentos de nitreto de crómio, depositado nas mesmas condições das camadas de nitreto de crómio destes revestimentos.

Enquanto os revestimentos simples apresentam vários planos paralelos à superfície, as fases CrN dos filmes multicamada têm uma orientação preferencial com o plano (111) paralelo à superfície. Os revestimentos das séries DC1 e DC2 são os melhores exemplos, pois os revestimentos das séries DC3 e DC4 (TiCrN-18, TiCrN-20 e TiCrN-19) apresentam factores de orientação de outros planos não negligenciáveis .

Tabela 4. 6 – Razão de intensidade dos picos de difracção do Ti para os revestimentos de multicamada, considerando o pico do plano (002) como 100%.

	(100)	(002)	(101)	(102)	(110)	(103)	(200)	(112)	(201)
Ti	20	30	100	13	11	11	1	9	6
Ti-3	50	100	6	0	2	0	1	1	3
TiCrN-11	0	100	26	2	1	2	0	4	0
TiCrN-12	0	100	25	0	0	0	0	0	0
TiCrN-13	0	100	12	1	0	0	0	2	0
TiCrN-14	0	100	25	2	1	1	0	4	0
Ti-4	1	100	0	0	2	0	0	0	0
TiCrN-16	0	100	22	6	18	15	0	11	0
TiCrN-17	0	100	0	3	76	0	0	42	0
Ti-5	0	100	1	0	0	0	0	0	0
TiCrN-18	0	100	22	1	0	1	0	0	0
TiCrN-20	0	79	100	4	0	6	0	0	0
Ti-6	0	100	1	0	0	0	0	0	0
TiCrN-19	1	100	26	2	0	0	1	0	0

A fase Ti destes revestimentos mostra, de um modo geral, alguma orientação preferencial com o plano (002) paralelo à superfície, mas a textura não é tão evidente como relativamente à fase CrN. Entre os revestimentos multicamada, exceptuando a amostra TiCrN-13, as amostras com menor espessura das monocamadas (TiCrN-16, TiCrN-17 e TiCrN-20) são as que apresentam menor grau de orientação preferencial. Nos outros revestimentos a predominância do plano (002) paralelo à superfície da amostra é maior (ver tabelas 4.6 e 4.7).

Tabela 4. 7 –Orientação relativa (factor r(hkl)) relativamente ao plano (002) do Ti

	r(100)	r(002)	r(101)	r(102)	(110)	(103)	r(200)	r(112)	r(201)
Ti	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Ti-3	0.62	1	0.2	0	0.05	0	0.21	0.04	0.16
TiCrN-11	0	1	0.08	0.05	0.02	0.06	0	0.12	0
TiCrN-12	0	1	0.08	0.01	0	0	0	0	0
TiCrN-13	0	1	0.04	0.03	0	0.01	0	0.07	0
TiCrN-14	0	1	0.08	0.04	0.02	0.02	0	0.14	0
Ti-4	0.01	1	0	0	0	0.06	0	0	0
TiCrN-16	0	1	0.07	0.14	0.49	0.4	0	0.37	0
TiCrN-17	0	1	0	0.07	2.08	0	0	1.42	0
Ti-5	0	1	0	0	0	0	0	0	0
TiCrN-18	0	1	0.07	0.02	0	0.03	0	0	0
TiCrN-20	0	1	0.38	0.11	0	0.20	0	0	0
Ti-6	0	1	0	0	0	0	0	0	0
TiCrN-19	0.01	1	0.08	0.04	0	0.01	0.15	0	0

4.3.3 – Tamanho dos Cristais e Microtensões

Há vários modelos que permitem determinar o tamanho dos cristais nas amostras e de calcular as microdeformações. Alguns recorrem a coeficientes de Fourier tais como o modelo de Warren-Averbach [21,22], que necessita de dois picos de difracção de ordem múltipla, ou o modelo de Mignot-Rondot [23], que necessita de um só pico de difracção. Outros utilizam a equação de Scherrer (relação 4.8), como o modelo de Williamson-Hall [24], com necessidade de usar dois picos de difracção de ordem múltipla e o modelo pseudo-Voigt [25], que necessita de um só pico. Há ainda o modelo de Langford [26] que usa os coeficientes de Fourier e a função Voigt, necessitando de um só pico de difracção.

Estes modelos usam a largura integral dos perfis (β), definida pela equação 4.6, e consideram que o alargamento é devido ao tamanho dos cristais e à deformação.

$$\beta = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} I(x) dx}{I(x)_{Max}} \quad (4.6)$$

Nas amostras produzidas, o pico (111) do CrN é sempre detectado, pelo que foi escolhido um método que considerasse um só pico. Usou-se o método pseudo-Voigt, em que a função pseudo-Voigt ($I_{PV}(x)$) consiste na soma de n funções de Cauchy ($C(x)$) com $1-n$ funções de Gauss ($G(x)$), com $0 \leq n \leq 1$):

$$I_{PV}(x) = I_{Max} [n C(x) + (1-n) G(x)] \quad (4.7)$$

em que I_{Max} é a intensidade máxima do pico de difracção. A componente de Cauchy é pressuposto ser devida somente ao tamanho dos cristais e a componente de Gauss devida às microdeformações [27-29].

O alargamento de perfil dos picos de difracção, é relacionável com o tamanho dos cristais (D), através da equação de Scherrer (4.8) [30]:

$$\beta_C^c = \frac{K\lambda}{D \cos \theta} \quad (4.8)$$

em que β_C^c é a largura integral corrigida da componente de Cauchy numa escala 2θ , λ é o comprimento de onda da radiação incidente (1.50456 Å para a risca Cu $K_{\alpha 1}$), θ é a posição angular do perfil do pico de difracção e K é o factor de forma dos cristais (0.9 para cristais esféricos [31]). Quando se desconhece a forma dos cristais assume-se $K = 1$, sendo nestes casos o erro inferior a 20% [32].

A microdeformação dos cristais é dada por:

$$\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2} = \frac{\beta_G^c}{4 \operatorname{tg} \theta} \quad (4.9)$$

em que β_G^c é a largura integral corrigida da componente de Gauss numa escala 2θ .

No entanto a largura dos picos de difracção não se deve somente ao tamanho dos cristais. Essa largura é também devida a outros factores:

- Nenhum feixe é perfeitamente monocromático. A radiação K_{α} do cobre apresenta o duplete $K_{\alpha 1}$ e $K_{\alpha 2}$ sobreposto à radiação de fundo. A intensidade da componente $K_{\alpha 2}$ do cobre no difractómetro que se utilizou é metade da intensidade da

componente $K_{\alpha 1}$. O desfasamento angular vai de aproximadamente de 0.08° para $2\theta = 30^\circ$ até aproximadamente 0.24° para $2\theta = 80^\circ$. Como o difractómetro não tem filtro da componente $Cu K_{\alpha 2}$, no processo de ajuste por funções pseudo-Voigt tem de se introduzir o efeito desta componente;

- O perfil instrumental devido à geometria do difractómetro. Este problema pode resolver-se pelo padrão de difracção de uma referência adquirido nas mesmas condições;
- A difracção de raios-X ocorre de um modo discreto para os ângulos definidos pela lei de Bragg, mas para valores ligeiramente diferentes dos ângulos de Bragg, ocorre também difracção. Se a diferença de percurso entre raios que se difractam no primeiro e segundos planos cristalinos diferir de muito pouco de um múltiplo inteiro de comprimento de onda, um plano que difracte um raio em oposição de fase ao que se difracta no primeiro plano estará muito no interior do cristal. Se o cristal for pequeno, esse plano não existe e daí resulta um pico mais largo;
- Deformação não uniforme;
- Falhas no empacotamento (“*Stacking faults*”);
- A estrutura em mosaico dos cristais pode também contribuir para um alargamento dos picos de difracção.

Para determinar o tamanho dos cristais com o menor erro possível, tem de se fazer correcção dos perfis experimentais dos picos.

A sequência dos cálculos para determinar o tamanho de grão e as microdeformações em cada amostra pode ser resumida nos seguintes passos:

- Não há métodos exactos para calcular e eliminar o ruído de fundo. Para que a influência do ruído de fundo fosse a menor possível, o processo utilizado foi o de considerar que este sofre uma variação linear entre dois pontos significativamente afastados do pico a analisar e subtrair essa variação aos valores experimentais das intensidades.
- Desconvolução do perfil experimental com as contribuições de Cauchy e Gauss para ambas as componentes da $Cu K_{\alpha}$.

- Cálculo das larguras integrais da componente de Cauchy e de Gauss da componente Cu $K_{\alpha 1}$. O cálculo da largura integral da componente experimental, dado pela equação 4.6, é também efectuada para o pico da referência.
- Cálculo da largura integral das componentes de Cauchy e Gauss, corrigindo pela eliminação da componente instrumental. Nas expressões 4.10 e 4.11, os expoentes das larguras integrais c , e e i , significam respectivamente *corrigida*, *experimental* e *instrumental*:

$$\beta_C^c = \beta_C^e - \beta_C^i \quad (4.10)$$

$$\beta_G^c = \sqrt{(\beta_G^e)^2 - (\beta_G^i)^2} \quad (4.11)$$

- Cálculo do tamanho de grão (D) utilizando a equação de Scherrer (4.8) e das microdeformações $\langle \varepsilon \rangle$ através da equação 4.9.
- Cálculo das microtensões (σ_M) que é feito a partir das microdeformações por aplicação da expressão (4.12) usando as propriedades elásticas do CrN ($E_{111} = 400$ GPa e $\nu = 0.28$ [33,34]):

$$\sigma_M = \frac{E_{111}}{(1-\nu)} \langle \varepsilon \rangle \quad (4.12)$$

4.3.3.1 – Revestimentos de nitreto de crómio

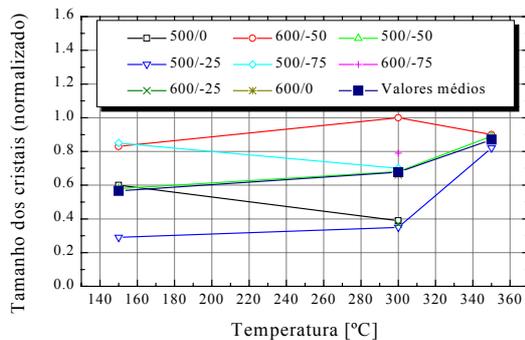
Os resultados obtidos relativos a tamanho de cristais, microdeformações e microtensões, para os revestimentos de CrN a partir do uso do modelo pseudo-Voigt estão expressos na tabela 4.8.

O tamanho dos cristais tem tendência a aumentar com o aumento de temperatura do substrato durante a deposição (ver figura 4.20(a)). Esta tendência poderia repercutir-se na densidade dos filmes, aproximando-se do valor tabelado, mas, como se verificou na secção 4.1, isso não acontece a partir dos 300 °C. Sendo a estrutura destes revestimentos basicamente colunar, os grãos cristalinos localizam-se nessas colunas sob a forma de “fibras” [3,13]. O

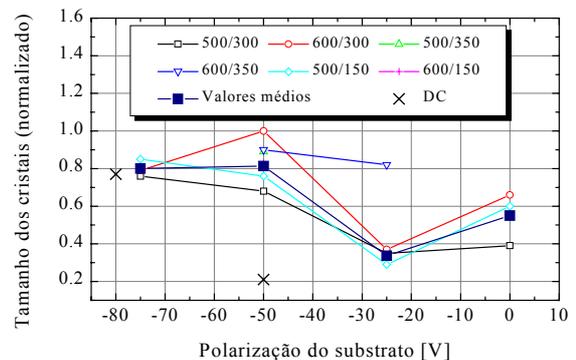
volume entre as colunas deve ser preenchido por estruturas amorfas com baixa densidade ou mesmo por vazios, o que aparentemente é mais nítido nos revestimentos produzidos a 350 °C.

Tabela 4. 8 – Algumas características dos revestimentos de nitreto de crómio obtidas por uso do método pseudo-Voigt: tamanho dos cristais (D), microdeformação $\langle \varepsilon \rangle$ e microtensão (σ_M).

Amostra	D [Å]	$\langle \varepsilon \rangle$ [%]	σ_M [GPa]
CrN-2	70	0.3014	± 1.7
CrN-8	128	0.7943	± 4.4
CrN-12	203	0.6603	± 3.7
CrN-13	177	0.7160	± 4.0
CrN-14	178	0.7096	± 3.9
CrN-15	62	1.0639	± 5.9
CrN-16	132	0.6865	± 3.8
CrN-17	108	0.9832	± 5.5
CrN-18	111	0.3199	± 1.8
CrN-19	166	0.7294	± 4.0
CrN-20	52	1.9783	± 11.0
CrN-21	65	2.0544	± 11.4
CrN-22	153	0.7034	± 3.9
CrN-23	124	0.2515	± 1.4
CrN-24	161	0.7640	± 4.2
CrN-25	159	0.3537	± 2.0
G/CrN-2	36	1.6595	± 9.2
G/CrN-6	148	0.5825	± 3.2
G/CrN-7	78	1.7219	± 9.6



(a)



(b)

Figura 4.20 - (a) Variação do tamanho dos cristais com a temperatura de deposição; (b) Variação do tamanho dos cristais com a polarização do substrato.

A análise estrutural destes revestimentos não é tão fácil, mas as medidas do módulo de Young que serão apresentadas no capítulo 5 e os estudos sobre o seu comportamento relativamente à corrosão, no capítulo 6, poderão fornecer indicações mais precisas.

As microdeformações nos planos cristalinos (111) do CrN, paralelos à superfície, diminuem com o aumento da temperatura, devido a relaxação térmica (figura 4.21(a)). Sendo as microtensões directamente proporcionais às microdeformações (equação 4.12), obviamente diminuem também.

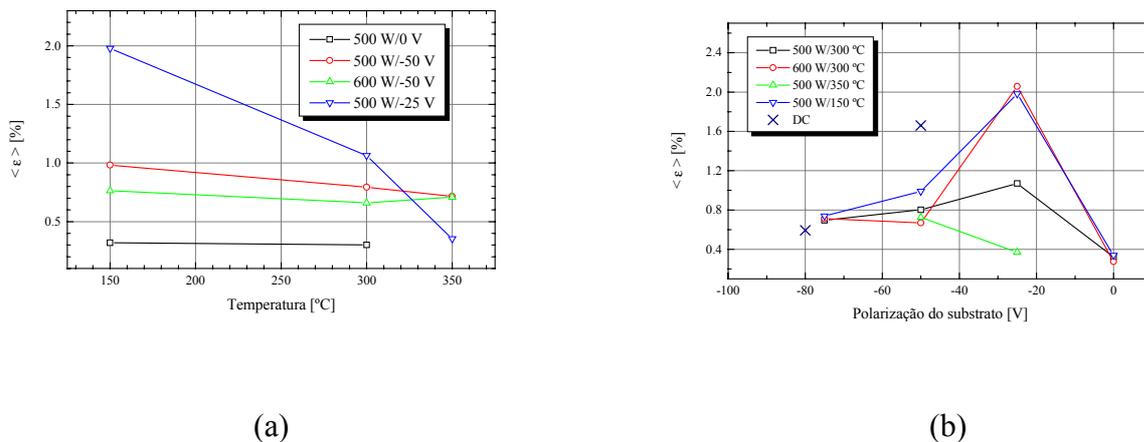


Figura 4.21 - (a) Variação das microtensões com a temperatura de deposição; (b) Variação das microtensões com a polarização do substrato.

O tamanho do grão diminui fortemente quando a polarização passa de nula a -25 V, mas torna a aumentar de um modo geral com o aumento da polarização, no entanto a partir de -50 V o tamanho do grão aumenta menos ou até diminui (ver figura 4.20(b)). No caso concreto dos revestimentos das séries DC, o tamanho dos cristais aumenta significativamente com o aumento da polarização de -50 V para -80 V.

A microdeformações nos planos cristalinos (111) do CrN, paralelos à superfície, geralmente aumentam de polarização nula para polarização -25 V e a partir e diminuem desde esse valor de polarização até -75 V (figura 4.21(b)). Sendo as microtensões directamente proporcionais às microdeformações (equação 4.12), variam do mesmo modo.

4.3.3.2 – Revestimentos Multicamada

Para o cálculo do tamanho dos cristais e das microtensões, neste tipo de revestimentos, houve necessidade de fazer uma desconvolução do conjunto de picos que aparecem entre 36° e os 42°. Essa desconvolução foi efectuada fazendo ajustes com várias funções pseudo-Voigt.

Esta acção permitiu identificar a contribuição de cada plano para o conjunto de picos e numa fase posterior fazer o tratamento separado para os picos dos planos CrN (111) e Ti (002) de acordo com o procedimento descrito na secção 4.3.3. Os resultados apresentam-se na tabela 4.9.

Tabela 4.9 – Algumas características dos revestimentos multicamada obtidas por uso do método pseudo-Voigt: tamanho dos cristais (D), microdeformação, $\langle \varepsilon \rangle$ e microtensão (σ_M).

Amostra	Série	D [Å] CrN (111) / Ti (002)	$\langle \varepsilon \rangle$ [%] CrN (111) / Ti (002)	σ_M [GPa] CrN (111) / Ti (002)
Ti-3	DC1	--- / 113	--- / 0.7804	--- / ± 1.2
G/CrN-2	DC1	36 / ---	1.6595 / ---	± 9.2 / ---
TiCrN-11	DC1	169 / 108	0.9494 / 0.8890	± 5.3 / ± 1.4
TiCrN-12	DC1	162 / 129	0.9570 / 0.7225	± 5.3 / ± 1.2
TiCrN-13	DC1	--- / ---	--- / ---	--- / ---
TiCrN-14	DC1	162 / 133	0.9582 / 0.7425	± 5.3 / ± 1.2
Ti-4	DC2	--- / 130	--- / 0.7580	--- / ± 1.2
G/CrN-6	DC2	148 / ---	0.5825 / ---	± 3.2 / ---
TiCrN-16	DC2	--- / ---	--- / ---	--- / ---
TiCrN-17	DC2	--- / ---	--- / ---	--- / ---
Ti-5	DC3	--- / 439	--- / 0.3474	--- / ± 0.5
G/CrN-7	DC3	78 / ---	1.7219 / ---	± 9.6 / ---
TiCrN18	DC3	143 / 135	1.0643 / 0.7441	± 5.9 / ± 1.2
TiCrN20	DC3	--- / ---	--- / ---	--- / ---
Ti-6	DC4	--- / 272	--- / 0.583	--- / ± 0.9
G/CrN-8	DC4	----	1.9566 / ---	± 10.8 / ---
TiCrN19	DC4	161 / 115	1.0259 / 0.8321	± 5.7 / ± 1.3

De acordo com os ajustes efectuados verifica-se que o tamanho dos cristais obtido a partir dos picos CrN (111) e Ti (002), para os revestimentos multicamada, se situam entre 108 Å e os 169 Å. O tamanho dos cristais é inferior à espessura das monocamadas.

Em termos de microtensões, há alguns pormenores a reter:

- os revestimentos de nitreto de cromo das séries DC1, DC3 e DC4 apresentam valores de microtensões superiores a ± 8 GPa;
- o revestimento G/CrN-6, da série DC2, é o que apresenta valor mais baixo (± 3.2 GPa) e no qual as microtensões são de compressão;
- os revestimentos de titânio apresentam valores de microtensões significativamente inferiores (menores que ± 1.2 GPa);
- nos filmes multicamada das séries DC1, DC3 e DC4, as microtensões calculadas relativamente ao pico (111) do CrN são menores que nos revestimentos monolíticos da mesma série;

- as microtensões calculadas relativamente aos planos Ti (002) mostram que todos mostram microtensões mais elevadas ou iguais à dos revestimentos monolíticos depositados em condições semelhantes.

Aparentemente os cristais de nitreto de crómio têm tendência a relaxar as deformações forçando os cristais das camadas de titânio a ficarem sujeitos a maiores tensões do que aquelas a que estavam sujeitos nos revestimento monolítico. Os revestimentos de monocamadas mais finas são os que apresentam microtensões mais elevadas.

4.3.4 – Deformação e Macrotensões

Os estados de tensão presentes no revestimentos têm uma consequência na forma e posição dos picos de difracção (ver figura 4.22). Um dos factores já referido na secção 4.3.3, que influencia a largura dos picos é a existência de tensões não uniformes. Por outro lado a posição também pode estar deslocada relativamente à posição padrão devido à existência de tensões uniformes (macrotensões).

Estes desvios foram usados para calcular a deformação entre planos cristalinos ("*strain*"), ε , através da equação 4.13, relativamente ao espaçamento entre planos tabelado, d_0 [15].

$$\varepsilon = \frac{d - d_0}{d_0} \quad (4.13)$$

Esta deformação relativa foi determinada para o plano (111) do CrN, pois foi o único plano cristalino cujo pico apareceu nos padrões de difracção de todas as amostras (ver tabela 4.10).

As deformações podem ser relacionadas com o módulo de Young efectivo do revestimento, E_{Ef} , com o módulo de Poisson do revestimento, ν_C , e com as tensões residuais biaxiais, σ_{11} e σ_{22} , a partir da expressão 4.14 [35]:

$$E_{Ef} = -\frac{\nu_C}{\varepsilon} (\sigma_{11} + \sigma_{22}) \quad (4.14)$$

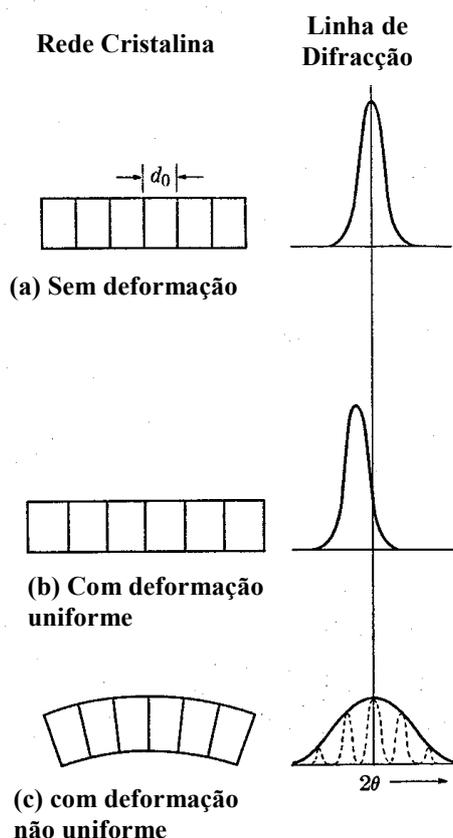


Figura 4.22 - Efeito da deformação na rede cristalina na forma e desvio do pico de difracção.

Nesta secção é estudada essencialmente a deformação relativa. Na secção 5.1 far-se-á referência mais detalhada sobre as tensões residuais. Uma análise também detalhada sobre o módulo de Young efectivo destes revestimentos e também do módulo de Young obtido a partir de nanoindentação e por utilização de ondas acústicas de superfície será efectuada no capítulo 5.

4.3.4.1 – Revestimentos de nitreto de crómio

Os picos detectados nos padrões de raios-X de todas as amostras apresentam desvios para menores valores de 2θ , quando comparados com os valores tabelados nas fichas JCPDS [15]. Há excepções, nos revestimentos G/CrN-2, G/CrN-7 e G/CrN-8. Dentro dos limites de temperatura e polarização do substrato usados durante a deposição dos revestimentos, o parâmetro polarização do substrato é aquele que mais fortemente influencia o desvio dos

picos de difracção. O aumento de temperatura só provocou que a magnitude dos desvios não fosse tão grande.

O aumento temperatura de substrato entre 150 e 350 °C, faz com que os desvios para menores valores de 2θ sejam menores tornando as distâncias interplanares mais próximas do valor tabelado. Este comportamento indica uma diminuição do estado de tensão compressiva dos revestimentos. A figura 4.23(a) mostra a variação da deformação da distância interplanar (ϵ), calculada através da expressão 4.13, com a temperatura.

O desvio da posição dos picos no sentido dos menores ângulos de difracção aumenta de um modo geral com o aumento da polarização negativa. No entanto a partir de uma polarização negativa maior que -50 V, o aumento da deformação é menor do que até aí, ou diminui (ver figura 4.23(b)). Este facto traduz-se na presença de tensões residuais de compressão crescentes (ver secção 5.1).

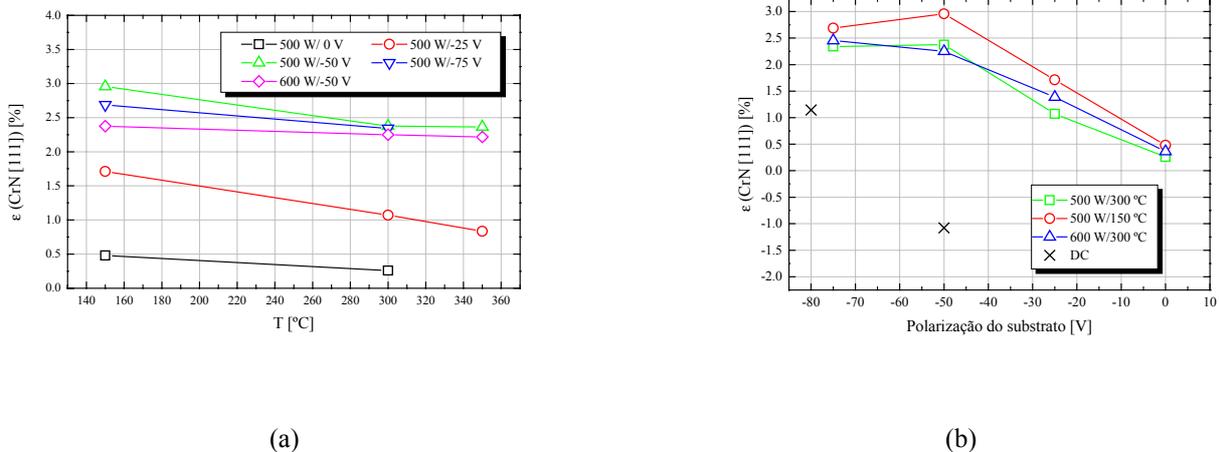


Figura 4.23 - (a) Variação da deformação com a temperatura de deposição; (b) Variação da deformação com a polarização do substrato.

Nos revestimentos da série DC quando a polarização do substrato é -50 V e num dos revestimentos depositados com -80 V (G/CrN-8), observa-se um comportamento diferente. Há deformação negativa o que significa uma diminuição do espaçamento entre os planos cristalinos paralelos à superfície, que provoca um aumento do espaçamento dos planos perpendiculares e presença de tensões de tracção. No revestimento G/CrN-6 depositado com

uma polarização de substrato de -80 V, o comportamento é semelhante aos revestimentos da série RF – deformações positivas e presença de tensões de compressão.

Tabela 4. 10 – Algumas características dos revestimentos de nitreto de crómio: deformação (ϵ), tensões residuais (σ_R), e Módulo de Young efectivo obtido a partir da equação 4.14.

Amostra	ϵ [%]	σ_R [GPa]	E_{Ef} [GPa]
CrN-2	0.2590	-0.7	151
CrN-8	2.3762	-4.9	115
CrN-12	2.2511	-4.8	119
CrN-13	2.3635	-3.8	90
CrN-14	2.2175	-3.7	93
CrN-15	1.0710	-5.2	272
CrN-16	2.3415	-6.2	148
CrN-17	2.9570	-7.5	142
CrN-18	0.4802	-2.1	244
CrN-19	2.6879	-4.5	94
CrN-20	1.7136	-7.0	229
CrN-21	1.3870	-3.3	133
CrN-22	2.4532	-5.1	116
CrN-23	0.3622	-2.0	309
CrN-24	2.3750	-7.4	174
CrN-25	0.8354	-5.1	342
G/CrN-2	-1.0785	----	----
G/CrN-6	1.1434	-2.7	132
G/CrN-7	-0.5910	----	----
G/CrN-8	-0.6274	----	----

4.3.4.2 – Revestimentos Multicamada

Os revestimentos multicamada mostram de um modo geral deformações positivas (desvio dos picos para os menores ângulos), quer no que diz respeito aos picos correspondentes a planos do CrN quer a planos de Ti.

Obtiveram valores de tensões diferentes medidos em cada um dos eixos perpendiculares. Uma análise mais cuidada às medidas de curvatura mostra que o erro cometido no cálculo da tensão residual pode ser grande. Os pontos experimentais obtidos antes e após o processo de deposição mostram uma dispersão apreciável. Esta constatação pode significar que as tensões residuais obtidas possam situar-se abaixo do nível de resolução possível do equipamento utilizado. Pode no entanto comparar-se as deformações nos planos (111) do CrN e (002) do Ti destes revestimentos multicamada com os dos filmes de nitreto de crómio e titânio depositados em condições semelhantes.

Exceptuando o revestimento G/CrN-6, os revestimentos de nitreto de crômio das séries DC têm deformações negativas, enquanto que nos revestimentos de titânio são positivas. Nos revestimentos multicamada que possuem monocamadas menos espessas (TiCrN-13, TiCrN-17 e TiCrN-20) não é possível ter uma ideia dos desvios dos picos, pois podem ser devidos aos períodos da multicamada. aparentemente as tensões de tracção são atenuadas ou mesmo transformadas em compressão, por efeito das camadas de titânio nos casos em que as monocamadas são mais espessas ($t_m > 14$ nm).

Tabela 4. 11 – Deformação na distância interplanar (ϵ) calculada para os picos (111) do CrN e (002) de Ti nos revestimentos multicamada.

Amostra	ϵ [%] CrN (111)	ϵ [%] Ti (002)
Ti-3	----	0.3227
G/CrN-2	-1.0785	----
TiCrN-11	0.8912	0.6522
TiCrN-12	0.6616	0.6272
TiCrN-13	----	----
TiCrN-14	0.6634	0.7564
Ti-4	----	0.3732
G/CrN-6	1.1434	----
TiCrN-16	1.4274	1.1199
TiCrN-17	----	----
Ti-5	----	0.5627
G/CrN-7	-0.5910	----
TiCrN18	0.5650	0.4253
TiCrN20	----	----
Ti-6	----	0.9551
G/CrN-8	-0.66274	----
TiCrN19	0.8530	0.6865

Conclusões

Como conclusão deste capítulo podemos afirmar que em termos de condições de deposição aquela que mostrou mais influência, dentro dos limites utilizados, foi a polarização do substrato. A primeira consequência reflecte-se na compacidade da estrutura colunar destes revestimentos. As fronteiras entre as colunas podem ter vazios ou material menos estruturado e de menor densidade. Em consequência os revestimentos são sempre menos densos que o material volumétrico. Isto verifica-se para todos os revestimentos produzidos. O aumento da polarização negativa faz aumentar a compacidade das colunas traduzindo-se também num aumento da densidade. Relativamente ao revestimentos multicamada, a medida da densidade

parece demonstrar que a interface entre as camadas é menos densa que cada uma das camadas em si.

A superfície dos revestimentos revela defeitos. Estes defeitos são essencialmente do tipo grânulos. O AFM revelou alguns poros, em quantidade menor e aparentemente os poros, ou buracos, detectados são posições anteriormente ocupadas por grânulos que por alguma razão saíram dessas posições. A composição destes grânulos é a mesma do revestimento base. Os revestimentos multicamada apresentam defeitos que relativamente à área analisada ocupam uma área menor. A sua área média é também menor.

O estudo dos padrões de raios X das amostras analisadas revelam a existência de fases CrN nos revestimentos de nitreto de crómio. Não é evidente o aparecimento de fases β -Cr₂N. Os revestimentos da série RF apresentam todos eles desvios dos picos de difracção para menores valores de 2θ . Este desvio significa essencialmente deformação nas dimensões da rede, provocando um alargamento da distância interplanar na direcção perpendicular à superfície. Este encurtamento é essencialmente devido a tensões residuais de compressão. Mesmo nas amostras que apresentam um pico mais largo, este aparece deslocado para menores valores do ângulo de difracção. Esta observação significa que podem existir tensões não uniformes ou tamanhos de grão menores, havendo sempre um estado de compressão. A magnitude deste desvio depende essencialmente da polarização do substrato. Os menores desvios são conseguidos com polarização nula. Além da deformação, a polarização do substrato provoca o aparecimento de novas orientações dos cristais de CrN, devido ao bombardeamento iónico do substrato. Com o substrato ligado à terra, os revestimentos são texturados com a orientação termodinamicamente mais estável, ou seja, com o plano (111) paralelo à superfície. O aumento de temperatura faz com que a intensidade dos picos aumente, aumentando assim a cristalinidade. O tamanho dos cristais é em média superior aos 100 Å, embora nos revestimentos produzidos com polarização de -25 V o tamanho seja menores que 100 Å.

Os revestimentos simples da série DC, com excepção de um, mostraram desvios dos picos para ângulos maiores. Nestes casos acontece o oposto do que acontece nos revestimentos da série RF, evidenciando tensões de tracção. Estes revestimentos mostraram sempre várias orientações cristalinas.

No caso dos revestimento multicamada, além das fases CrN, aparecem também as fases Ti. Nestes casos a fase CrN apresenta textura com a direcção (111) paralela à superfície. Enquanto as fases Ti mostram um crescimento preferencial dos cristais com o plano (002) paralelo à superfície, mas a textura não se apresenta tão evidente como no caso da fase CrN.

Os picos dos planos cristalinos nestes revestimentos apresentam também desvios no sentido dos menores ângulos, a não ser nos revestimentos de monocamadas menos espessas. Nestes casos o tamanho do grão é também menor, de um modo geral. Nos revestimentos de monocamadas mais espessas o tamanho de grão médio é superior a 100 Å.

Os revestimentos multicamada apresentam microtensões entre os 5 e os 6 GPa, quando calculadas a partir do plano (111) do CrN, exceptuando os revestimentos de monocamadas mais finas em que esse valor é significativamente maior, podendo ir dos 6.8 GPa até aos 15.8 GPa. As microtensões calculadas a partir do plano (002) do Ti, são sempre menores que as registadas para os planos do CrN. As camadas de Ti parecem fazer relaxar as tensões que as camadas cerâmicas têm tendência a gerar.

Algumas dados mais sobre a estrutura destes revestimentos serão obtidos a partir das medidas de módulo de Young em direcções perpendiculares (capítulo 5) e também a partir das medidas de resistência à corrosão (capítulo 6).

Bibliografia

1. C. Friedrich, G. Berg, E. Broszeit, K.-H. Kloos, *Surface & Coatings Technology*, 74 - 75, 279 (1995).
2. *Handbook of Tribology*, B. Bunshah, B. K. Gupta (Eds), McGraw-Hill Inc. (1991).
3. L. Cunha, M. Andritschky, K. Pischow, Z. Wang, *Thin Solid Films*, 355-366, 466 (1999).
4. J. A. Thornton, *J. Vac. Sci. Technol.*, 11 (No. 4), 666 (1974).
5. D. M. Mattox, *J. Vac. Sci. Technology*, Vol. 10 (Nº1), 47 (1973).
6. D. M. Mattox, G. J. Kominiak, *J. Vac. Sci. Technology*, Vol. 9 (Nº1), 528 (1972).
7. J. A. Thornton, *Ann. Rev. Mater. Sci.*, 7, 239 (1977).
8. H. Holleck, "Binäre und ternäre Karbid- und Nitridsysteme der Übergangsmetalle und ihre Phasenbeziehungen. Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH KfK 30878 (1984).
9. S. Ismat Shah *in Handbook of Thin Film Process Technology*, IOP Publishing Ltd, 1995.
10. H. Oettel, R. Wiedemann, *Surface & Coatings Technology*, 76 – 77, 265 (1995).
11. S. L. Rohde, *in ASM Handbook Vol. 5 – Surface Engineering* (1994).
12. Greene, J. E. in "*Multicomponent and Multilayered Thin Films for Advance Microtechnologies: Techniques, Fundamentals and Devices*", O. Auciello and J. Engermann eds, NATO ASI series, Series E: Applied Sciences, Vol.234, Kluwer Academic Publishers, p. 39 (1992).

13. R. Messier, A.P. Giri, R.A.Roy, *J. Vac. Sci. Technol. A* 2 500 (1984).
14. B. D. Cullity, “Elements of X-ray Diffraction”, 2nd Ed., Addison-Wesley (1978).
15. Tabelas de ASTM, Ficha JCPDS n° II-65.
16. Tabelas de ASTM, Ficha JCPDS n° 6-0694.
17. Tabelas de ASTM, Ficha JCPDS n° 35-803.
18. Tabelas de ASTM, Ficha JCPDS n° 44-1294.
19. C. Gautier, H. Moussaoui, F. Elstner, J. Machet, *Surface & Coatings Technology*, 86 - 87, 254 (1996).
20. T. Hurkmans, D. B. Lewis, H. Paritong, J. S. Brooks, W. D. Münz, *Surface & Coatings Technology*, 114, 52 (1999).
21. B. E. Warren, B. L. Averbach, *J. Appl. Phys*, 23, 497 (1952).
22. B. E. Warren, B. L. Averbach, *J. Appl. Phys*, 23, 1059 (1952).
23. J. Mignot, D. Rondot, *Acta Cryst. A*33, 327 (1977).
24. G. K. Williamson, W. H. Hall, *Acta Metall.* 1, 22 (1953).
25. Th. H. de Keijser, J. I. Langford, E. F. Mittemeijer, A. B. P. Vogels, *J. Appl. Crystallogr.*, 15, 308 (1982).
26. J. I. Langford, *J. Appl. Crystallogr.*, 11, 10 (1978).
27. R. K. Krupta, T. R. Anantharaman, *Z. Metall.*, 62, 6 (1971).
28. R. K. Nandi, S. P. Pen Gupta, *J. Appl. Crystallogr.*, 12, 6 (1978).
29. P. Ramarao, R. Anantharaman, *Trans Indian, Inst. Met.*, 18, 181 (1965).
30. P. Scherrer, *Nach. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-Phys. Kl.* 2, 96 (1913).
31. H. P. Klug, L. E. Alexander, “Elements of X-ray Diffraction”, 2nd Ed., Addison-Wesley, Reading MA (1978).
32. L. V. Azaroff, “Elements of X-ray Crystallography”, McGraw-Hill, New York (1968).
33. P. M. Fabis, R. A. Cooke, S. McDonough, *J. Vac. Sci. Technol. A*8(5) (1990) 3819.
34. Hartstoffschichten zur Verschleißminderung, Herausgeber: H. Fischmeister, H. Jehn, DGM – Informations Gesellschaft-Verlag.
35. I. C. Noyan, J. B. Cohen, *Residual Stress – Measurement by Diffraction and Interpretation*, Springer-Verlag, New York, (1987).

Capítulo 5

Propriedades mecânicas e tribológicas dos revestimentos

*Não é teu dever terminar o trabalho, no entanto,
também não é teu dever desistir dele.*

Rabbi Tarfon, *Pirke Avotti*

Corresponde este capítulo a uma primeira abordagem às propriedades mecânicas dos revestimentos e aquilatar das potencialidades destes revestimentos para uma utilização agressiva do ponto de vista mecânico.

Apresentam-se os resultados de medidas e ensaios mecânicos efectuados aos diversos revestimentos. Realizaram-se medidas de tensões residuais pelo método da deflexão do substrato, medidas de dureza e de módulo de Young por nanoindentação, medidas de desgaste por utilização do equipamento de pino sobre disco e medidas de aderência por teste de indentação deslizante. O módulo de Young também foi calculado por utilização da técnica de ondas acústicas de superfície (SAW) e a partir dos resultados de raios-X.

5.1 – Tensões residuais

A produção de revestimentos por PVD, exceptuando a evaporação térmica simples [1], origina que estes se encontrem em estados de tensão devido essencialmente ao bombardeamento por iões durante a deposição. Tal como foi referido no capítulo anterior, a incidência desses iões pode criar defeitos estruturais. As tensões residuais consequentes são

na maior parte das vezes compressivas. A sua magnitude depende das condições durante a deposição [1-12], mas é frequentemente da ordem dos GPa.

5.1.1 – Revestimentos monolíticos de nitreto de crómio

Na tabela 5.1 apresentam-se os valores da tensão residual dos revestimentos de nitreto de crómio, σ_R , calculada pelo método indicado na secção 1.4.1 e por aplicação da equação de Stoney (1.10). Apresentam-se também os erros nessas determinações. Estipulam-se os valores das tensões extrínsecas (σ_{ext}), de origem térmica, e calculadas a partir da expressão 1.7, admitindo que os revestimentos são CrN. Esses valores apresentam-se na forma de um intervalo tendo em conta que foram usados os valores limite das propriedades do CrN encontrados na literatura ($330 \text{ GPa} [13] < E_{CrN} < 400 \text{ GPa} [14,15]$, $0.2 [13] < \nu_{CrN} < 0.28 [14]$ e $\alpha_{CrN} = 2.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1} [13, 15]$). Para o substrato de aço inoxidável (AISI 316) o valor do coeficiente de expansão térmica linear é $\alpha_S = 16.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1} [16]$, o módulo de Young $168.3 \text{ GPa} [16]$ e a razão de Poisson $0.3 [16]$

O aumento de temperatura durante a deposição provoca geralmente diminuição da tensão residual dos revestimentos [1,17-19]. Pode verificar-se esta variação na figura 5.1(a). No entanto esta diminuição tem origem no processo de crescimento do filme (componente intrínseca) e não é devida às tensões térmicas, pois estas tornam-se maiores com o aumento de temperatura.

A diminuição da tensão residual pode dever-se à mobilidade dos ad-átomos que originam relaxação térmica. Pode ver-se na figura 5.1(b), que no caso dos revestimentos de nitreto de crómio, a intensidade das tensões térmicas não parecem ser desprezáveis. Para outros revestimentos de nitretos de metais de transição, tal como TiN, ZrN ou HfN, a influência das tensões térmicas é menor devido ao facto da diferença entre o valor do coeficiente de expansão térmica linear do material e o do aço não ser tão grande como para o caso do CrN. O valor real das tensões térmicas deve ser inferior aos valores apresentados na figura 5.1(b) devido ao facto do módulo de Young dos revestimentos ser inferior ao módulo de Young do CrN obtidos na literatura. A estrutura colunar dos revestimentos deve permitir que as tensões de origem térmica sejam menores. Foram efectuadas medidas do módulo de Young dos revestimentos produzidos nas direcções paralela e perpendicular à superfície (ver secção 5.3) e qualquer dos valores obtidos para as amostras foram sempre inferiores ao valor

da literatura. Em média, os valores do módulo de Young, na direcção perpendicular à superfície das amostras, é entre 32% (relativamente a 400 GPa) e 17% (relativamente a 330 GPa), inferior aos valores da literatura. Na direcção paralela à superfície, os valores obtidos são ainda inferiores. Por esta razão as tensões térmicas devem ser inferiores. Na última coluna da tabela 5.1 apresentam-se os valores das tensões térmicas calculadas a partir do módulo de Young medido na direcção perpendicular à superfície dos revestimentos. Estes valores do módulo de Young apresentam-se na tabela 5.3.

Tabela 5. 1 – Tensão residual (σ_R) dos revestimentos de nitreto de cromo obtida a partir da curvatura dos substratos após a deposição, tensões térmicas (σ_{ext}) tendo em conta os valores tabelados das propriedades mecânicas do CrN (*intervalo de valores calculado com de módulo de Young e razão de Poisson da literatura; **valores calculados com o módulo de Young obtido por indentação e razão de Poisson 0.28).

Amostra	$\sigma_R \pm \Delta\sigma_R$ [GPa]	σ_{ext} * [GPa]	σ_{ext} ** [GPa]
CrN-2	-0.7 ± 0.05	[-1.6, -2.1]	-1.5
CrN-8	-4.9 ± 0.5	[-1.6, -2.1]	-1.6
CrN-12	-4.8 ± 0.4	[-1.6, -2.1]	-1.6
CrN-13	-3.8 ± 0.3	[-1.9, -2.5]	-1.8
CrN-14	-3.7 ± 0.3	[-1.9, -2.5]	-1.9
CrN-15	-5.2 ± 0.4	[-1.6, -2.1]	-1.4
CrN-16	-6.2 ± 0.5	[-1.6, -2.1]	-1.6
CrN-17	-7.5 ± 0.8	[-0.7, -1.0]	-0.7
CrN-18	-2.1 ± 0.2	[-0.7, -1.0]	-0.6
CrN-19	-4.5 ± 0.5	[-0.7, -1.0]	-0.7
CrN-20	-7.0 ± 0.7	[-0.7, -1.0]	-0.6
CrN-21	-3.3 ± 0.3	[-1.6, -2.1]	-1.2
CrN-22	-5.1 ± 0.4	[-1.6, -2.1]	-1.3
CrN-23	-2.0 ± 0.1	[-1.6, -2.1]	-0.7/-2.0
CrN-24	-7.4 ± 0.7	[-0.7, -1.0]	-0.7
CrN-25	-5.1 ± 0.5	[-1.9, -2.5]	-1.3
G/CrN-2	----	[-0.9, -1.2]	-0.8
G/CrN-6	-2.7 ± 0.3	[-0.6, -0.9]	-0.7
G/CrN-7	----	[-1.0, -1.3]	-1.1
G/CrN-8	----	[-1.0, -1.3]	-1.3

De um modo geral a tensão residual de compressão aumenta com o aumento da polarização negativa do substrato [1,16]. Há no entanto limites para este aumento da tensão. A partir de determinado valor de polarização aplicada ao substrato, verifica-se uma diminuição dos valores da tensão, como se ilustra na figura 5.2(a). Este facto pode ser devido a deformação plástica, microfracturas (“*cracking*”), ou por relaxação durante a deposição a temperaturas mais elevadas. Pode verificar-se nessa figura esta variação e também uma inversão dessa tendência nos revestimentos produzidos com uma potência de fonte de 500 W e temperatura de deposição de 150 °C para uma polarização de -75 V (amostra CrN-19). Este caso não pode ser justificado por relaxação térmica, pois nas outras duas séries depositadas a

maiores temperaturas este fenómeno não ocorreu. A possibilidade de terem acontecido microfracturas não pode ser rejeitada, como se poderá ver pelos testes electroquímicos de corrosão, principalmente através da medida do potencial em circuito aberto (OCP). Pode ter também acontecido deformação plástica. Note-se que a partir de -50 V de polarização, a deformação (ϵ) diminui, ou aumenta muito pouco, o que influencia o modo como a tensão varia. Isto pode ser observado ao comparar a figura 4.26(b), com a figura 5.2(a).

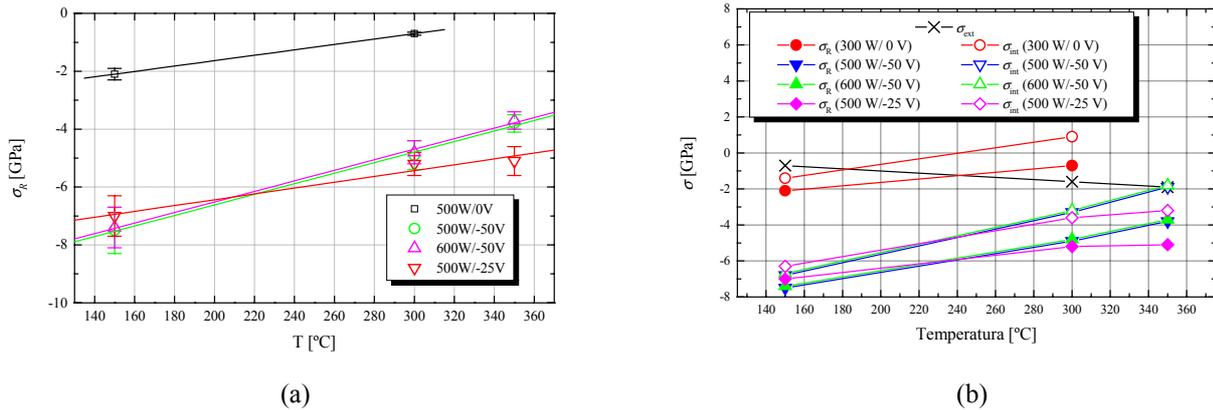


Figura 5.1 - (a) Variação da tensão residual com a temperatura; (b) Variação das tensões extrínsecas, intrínsecas e residuais com a temperatura.

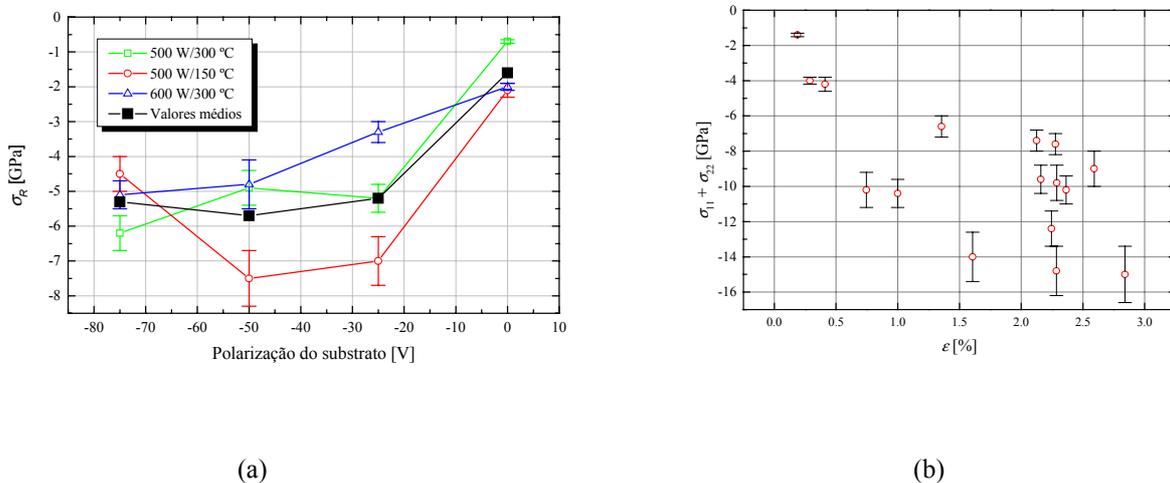


Figura 5.2 - (a) Variação da tensão residual com a polarização do substrato. (b) Relação entre as tensões residuais biaxiais e a deformação da rede cristalina (CrN).

Na amostra CrN-2, se compararmos os valores da tensão residual com os valores da tensão térmica, e admitindo que este último valor está perto do valor real, o processo de crescimento originaria por si só tensões intrínsecas de tracção.

A variação da tensão residual dos revestimentos com a temperatura e a polarização do substrato relacionam-se com a variação da deformação entre os planos cristalinos com os mesmos parâmetros de deposição (fig. 5.2(b)).

5.1.2 – Revestimentos Multicamada

O cálculo das tensões residuais pelo método da curvatura do substrato, nos revestimentos multicamada, não permite apresentar com grande precisão os valores da tensão residual, tal como se referiu na secção 4.3.4.3. Este facto pode dever-se a baixas tensões residuais, que a resolução do método usado não permite calcular com uma precisão adequada.

Acreditamos que os valores das tensões residuais sejam significativamente mais baixos, quando comparados com os valores obtidos para os revestimentos simples de nitreto de cromo. A introdução de camadas metálicas alternando com as camadas cerâmicas pode aumentar a capacidade de deformação plástica do revestimento, relaxar as tensões, reduzir a porosidade e principalmente impedir a propagação de poros desde a superfície até à interface revestimento/substrato [22].

Tabela 5. 2 – Tensões térmicas (σ_{ext}) dos revestimentos de multicamada tendo em conta os valores tabelados das propriedades mecânicas do CrN e do Ti.

Amostra	σ_{ext} (S/C) [GPa]	σ_{ext} (S/Ti) [GPa]	σ_{ext} (Ti/CrN) [GPa]
TiCrN-12	-0.5	-0.2	[-0.2, -0.3]
TiCrN-13	-0.4	-0.2	[-0.2, -0.3]
TiCrN-14	-0.4	-0.2	[-0.2, -0.3]
TiCrN-16	-0.4	-0.1	[-0.2, -0.3]
TiCrN-17	-0.4	-0.1	[-0.2, -0.3]
TiCrN-18	-0.6	-0.2	[-0.2, -0.3]
TiCrN-20	-0.7	-0.2	[-0.2, -0.3]
TiCrN-19	-0.6	-0.2	[-0.2, -0.3]

A introdução das camadas metálicas alternando com as camadas de nitreto de cromo, sendo a primeira camada sempre de titânio, permite que as tensões térmicas sejam menores que nos revestimentos de nitreto de cromo. Na tabela 5.2 apresentam-se os valores das tensões térmicas calculadas ou estimadas. A tabela está organizada do seguinte modo: na coluna (σ_{ext} (S/C)) apresentam-se os resultados admitindo o revestimento como um todo em que o módulo de Young corresponde ao obtido por indentação, a razão de Poisson é a média dos valores para o CrN e Ti ($\nu_{Ti} = 0.3$ [13]) obtidos da literatura e o coeficiente de expansão linear é a média do CrN e do Ti ($\alpha_{Ti} = 8.4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [13]); na coluna (σ_{ext} (S/Ti)) apresentam-se os resultados das tensões térmicas entre o substrato e o titânio, utilizando para o titânio valores do módulo de Young e do coeficiente de expansão térmica publicados

($E_{Ti} = 111$ GPa [13]); na coluna (σ_{ext} (Ti/CrN)) apresentam-se os resultados das tensões térmicas entre as camadas de Ti e de CrN, considerando os valores da literatura do módulo de Young e do coeficiente de expansão linear para ambos os materiais e para a razão de Poisson os dois valores extremos encontrados na literatura, razão pela qual os resultados são apresentados num intervalo.

O facto de o coeficiente de expansão linear do Ti ser maior que o de CrN, mas menor que o do substrato, permite que a variação destas tensões extrínsecas não sejam tão violenta na interface substrato/revestimento como nos revestimentos simples.

5.2 – Módulo de Young

Para a maior parte dos revestimentos produzidos, o módulo de Young foi determinado de três modos distintos:

- por nanoindentação, com profundidades de penetração de 100, 200 e 300 nm, sendo esta técnica também utilizada para medir a dureza dos revestimentos (ver secção 5.3);
- a partir do deslocamentos dos picos referentes aos planos (111) do CrN e das tensões residuais biaxiais dos revestimentos (E_{Ef}), utilizando a expressão [23]:

$$E_{Ef} = -\frac{\nu}{\varepsilon}(\sigma_{11} + \sigma_{22}) \quad (5.12)$$

- para algumas amostras utilizando ondas acústicas de superfície (E_{SAW});

A elasticidade de um revestimento depende obviamente da sua morfologia. Os resultados apresentados nas tabelas 5.3 e 5.4 parecem mostrar que o módulo de Young de um revestimento com estrutura colunar depende da posição em que a medida é feita, mas também da direcção em que se efectua essa medida. Por indentação podem encontrar-se por vezes valores maiores que 400 GPa na direcção de crescimento das colunas (perpendicular à superfície). Para cargas pequenas esta medida é influenciada pela proximidade da ponta do indentador com o centro de uma coluna.

Na figura 5.3 representam-se os valores do módulo de Young em função da densidade dos revestimentos. Nesta figura apresentam-se também os valores mais altos do módulo de elasticidade dos revestimentos (E_{max}) medidos com profundidade de indentação de 100 nm. Para medidas individuais obtiveram-se valores acima dos 400 GPa. Contudo quando se faz uma média das 30 medidas em diferentes posições com indentações de 100, 200 e 300 nm, obtêm-se valores significativamente mais baixos, à volta dos 290 GPa, em que o desvio padrão médio é cerca de 13%. Na literatura encontram-se valores de módulo de Young do CrN entre 330 GPa [13] e 400 GPa [14].

Tabela 5. 3 – Resultados das medidas de Módulo de Young para os revestimentos de nitreto de cromo: por nanoindentação (E_M – valores médios com indentações entre 100 e 300 nm) e (E_{max} – valores máximos com indentações de 100 nm; assinalam-se também os casos em que os valores máximos foram obtidos com outras profundidades de indentação (* - 50 nm; † - 200 nm; ‡ - 300 nm)), por ondas acústicas de superfície (E_{SAW}) e a partir dos padrões de XRD e medidas de tensões residuais (E_{Ef}).

Amostra	$E_M \pm \sigma_{EM}$ [GPa]	E_{max} [GPa]	E_{SAW} [GPa]	E_{Ef} [GPa]
Substrato	235 ± 35	418	196	----
CrN-2	283 ± 28	398/423*	126	208
CrN-8	298 ± 65	410/432*	112	117
CrN-12	304 ± 40	396	----	93
CrN-13	290 ± 40	363/445*	----	101
CrN-14	301 ± 26	345/576*	158	87
CrN-15	261 ± 46	331	92	291
CrN-16	302 ± 38	379	123	150
CrN-16 (grânulos)	313 ± 41	413	----	----
CrN-17	283 ± 19	329	49.5	154
CrN-18	266 ± 22	309	----	287
CrN-19	292 ± 38	396	84.5	80
CrN-20	271 ± 26	325	----	202
CrN-21	222 ± 19	265	----	136
CrN-22	253 ± 32	333	----	126
CrN-23 (z. baça)	126 ± 29	147	----	407
CrN-23 (z. brilhante)	367 ± 66	536	131	407
CrN-24	292 ± 59	361	----	157
CrN-25	204 ± 51	321	----	383
G/CrN-2	261 ± 19	289	----	----
G/CrN-6	315 ± 23	386	92	132
G/CrN-7	331 ± 38	411	----	----
G/CrN-8	383 ± 53	506	----	----

Enquanto o módulo de elasticidade obtido por indentação aumenta ligeiramente com o aumento da densidade dos revestimentos, o módulo de Young paralelo à superfície diminui com o aumento de densidade. Esta verificação parece indicar que na direcção paralela à superfície, o módulo de Young pode ser muito afectado pela existência de vazios ou de material amorfo. O módulo de Young pode diferir muito dos valores encontrados por indentação.

Pode encontrar-se porosidade aberta ou fechada em revestimentos com maior densidade e mais baixo módulo de Young efectivo. Revestimentos com densidade mais baixa e módulo de Young efectivo mais elevado não apresentaram necessariamente porosidade aberta [21].

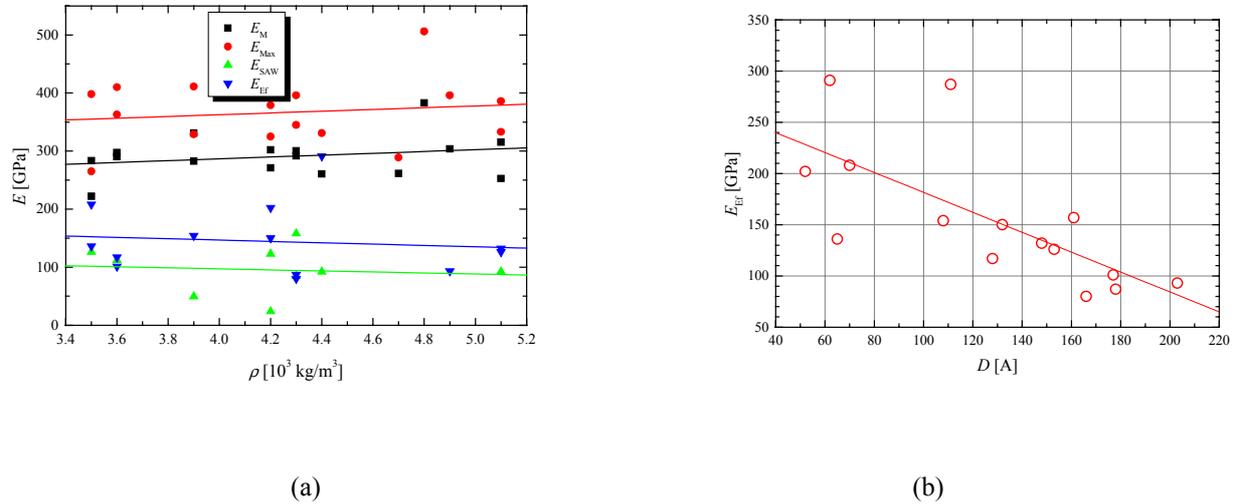


Figura 5.3 - (a) Variação do módulo de Young com a densidade dos revestimentos. (b) Relação entre o módulo de Young efectivo e o tamanho do grão.

Tabela 5. 4 – Resultados das medidas de módulo de Young para os revestimentos multicamada por nanoindentação (E_M – valores médios com indentações entre 100 e 300 nm), (E_{max} – valores máximos com indentações entre 100 nm; assinalam-se também os casos em que os valores máximos foram obtidos com outras profundidades de indentação († - 200 nm; ‡ - 300 nm), ondas acústicas de superfície (E_{SAW}) e a partir dos padrões de XRD e medidas de tensões residuais (E_{Ef}). Apresentam-se também os resultados obtidos para os revestimentos simples de nitrato de cromo e titânio depositados nas condições dos revestimentos multicamada da mesma série.

Amostra	$E_M \pm \sigma_{EM}$ [GPa]	E_{max} [GPa]	E_{SAW} [GPa]
Substrato	235 ± 35	418	196
Ti-3	136 ± 16	154/159†	----
G/CrN-2	261 ± 19	289	----
TiCrN-12	201 ± 22	207/298‡	164
TiCrN-13	177 ± 16	198/202‡	68.4
TiCrN-14	177 ± 29	241/333‡	55.1
Ti-4	165 ± 23	230	----
G/CrN-6	315 ± 23	386	92
TiCrN-16	234 ± 15	248/267‡	140.1
TiCrN-17	233 ± 17	238/276‡	64.6
Ti-5	----	----	----
G/CrN-7	331 ± 38	411	----
TiCrN-18	212 ± 17	232/232‡	----
TiCrN-20	250 ± 16	282	----
Ti-6	----	----	----
G/CrN-8	383 ± 53	506	----
TiCrN-19	215 ± 21	262	----

Os cristais de CrN presentes nos revestimentos estão deformados em consequência do processo de deposição. Esta deformação é inerente ao processo de crescimento dos filmes, que inclui incorporação de impurezas e bombardeamento de iões. Esta deformação dos cristais influencia a deformação do substrato, contribuindo para a deflexão parabólica observada após o processo de deposição. Esta deformação permitiu o cálculo das tensões residuais (secção 5.1), e está relacionado com o módulo de Young efectivo (E_{Ef}), paralelo à superfície. Devido à existência de vazios na estrutura do revestimento, este módulo de Young efectivo é normalmente bastante menor que o módulo de Young perpendicular à superfície calculado por indentação (ver figura 5.3(a)). O módulo de Young efectivo obtido a partir da expressão 5.1 não corresponde a um módulo de Young calculado a partir da deformação e da microtensão, uma vez que o material é heterogéneo (colunas, zonas de menor densidade entre as colunas, vazios) e a tensão é uma tensão efectiva e não local.

É interessante verificar que o módulo de Young efectivo decresce com o aumento da densidade dos revestimentos e, de um modo mais específico, com o aumento do tamanho dos cristais, como se pode ver pela figura 5.3(b). A melhor organização dos átomos em cristais de maior tamanho, obtida com uma taxa de deposição constante, permitiu obter revestimentos com uma maior densidade. Contudo, nestes casos, o espaço entre as colunas pode ser dominado por vazios e não por material menos organizado (amorfo). Estes vazios fazem decrescer o módulo de Young de um modo mais eficaz que o material desorganizado [20]. A medida do módulo de Young por ondas acústicas de superfície é dominada por estes vazios. Os resultados obtidos por esta técnica mais do que valores absolutos do módulo de Young confirmam a existência dos vazios e do baixo módulo de elasticidade nas direcções paralelas à superfície do revestimento [21].

Como já foi referido no capítulo 3, as amostras depositadas sem polarização de substrato (CrN-2, CrN-18 e CrN-23) mostraram heterogeneidades no seu aspecto após o processo de deposição, aparecendo zonas brilhantes, como nos revestimentos depositados noutras condições, e zonas baças. O caso do revestimento CrN-23 é interessante. Foi possível efectuar medidas por indentação em cada uma dessas zonas. Verificou-se que a zona brilhante mostrou elevado módulo de Young e na zona baça esta propriedade tinha um valor menor que metade do valor na zona brilhante. Por outro lado sendo uma amostra em que a deformação entre os planos cristalinos era menor e as tensões residuais mais baixas, o módulo de Young efectivo apresenta valores elevados e o resultado obtido por ondas acústicas de superfície, medido numa zona brilhante, é também um dos mais elevados. Relativamente a outras amostras produzidas sem polarização de substrato, a CrN-2, com medidas de indentação

efectuadas em zona brilhante mostrou valores médios de módulo de elasticidade (E_M) dentro da média dos revestimentos de nitreto de cromo, mas o valor máximo (E_{Max}) está acima da média. Os resultados obtidos por ondas acústicas de superfície, feitos em zonas brilhantes, são acima da média. A amostra CrN-18 com medidas efectuadas em zonas baças, apresenta um dos cinco valores mais baixos na medida por indentação e o valor mais baixo, nas medida por ondas acústicas de superfície. Estas verificações mostram que as zonas baças apresentam valores mais baixos de módulo de Young nas direcções medidas, com as zonas brilhantes a apresentarem valores elevados ou significativamente mais elevados. Esta constatação pode também querer dizer que algumas heterogeneidades encontradas entre os valores do módulo de Young medidos em direcções diferentes podem indicar pequenas zonas de morfologia semelhante à das zonas baças, apesar de não detectáveis com tanta facilidade. Essas zonas, de menor densidade, apresentando provavelmente vazios, podem fazer atenuar fortemente as ondas de superfície e como resultado obter baixos valores de E_{SAW} .

Na amostra CrN-16, que apresenta grande quantidade de grânulos na superfície foi medido o módulo de Young, por indentação, nos grânulos observáveis na superfície. O módulo de Young é um pouco maior, mas não de modo significativo, do que aquele que foi determinado para o revestimento base (ver tabela 5.2). O facto de o módulo de Young ser um pouco mais elevado pode querer dizer que os grânulos são mais ricos em cristais e que esses cristais poderão ter uma taxa de crescimento mais elevada que aqueles que aparecem preferencialmente no revestimento base [25]. No capítulo 4 já foi referido que a composição dos defeitos é idêntica à composição do revestimento base [25].

A densidade de defeitos observada na superfície dos revestimentos está relacionada com a deformação (ϵ) nos cristais e com o módulo de Young efectivo (ver figura 5.4). Apesar da quantidade de dados experimentais não ser muito elevada pode-se inferir que há uma influência da tensão no aparecimento de cristais com diferente taxa de crescimento e uma relaxação da tensão devida ao aparecimento desses cristais [21,25]. Como a aplicação de polarização no substrato durante a deposição provoca o aparecimento de novas orientações, não é possível correlacionar os grânulos observáveis por microscopia óptica com o aparecimento de cristais com uma determinada direcção de crescimento [21].

Os revestimentos multicamada apresentam forçosamente valores de módulo de Young inferiores aos revestimentos de nitreto de cromo. O titânio, com módulo de elasticidade menor, faz diminuir o módulo de Young do compósito.

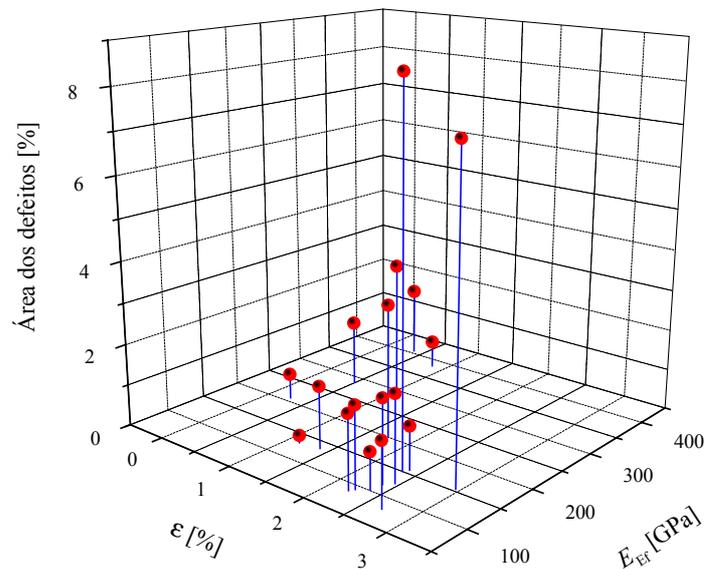


Figura 5.4 - Gráfico tridimensional evidenciando a percentagem dos defeitos observados nos revestimentos de nitreto de cromo, relacionados com a deformação cristalina nos grãos e com o módulo de Young efectivo.

As diferenças entre os resultados obtidos pelas diferentes técnicas é semelhante àqueles que se obtiveram para os revestimentos simples de nitreto de cromo.

5.3 – Dureza

5.3.1 – Revestimentos monolíticos de nitreto de cromo

A dureza dos revestimentos de nitreto de cromo foi medida por nanoindentação, tal como se descreve na secção 1.4.3. A técnica utilizada permitiu medir simultaneamente a dureza e o módulo de Young (secção 5.2) na direcção perpendicular à superfície das amostras. Os resultados apresentados na tabela 5.5 são os valores médios dos resultados de dureza obtidos por indentações de 100 nm, 200 nm e 300 nm. Algumas amostras também sofreram indentações de 50 nm e uma delas de 500 nm. Em média foram efectuadas 10 indentações para cada uma daquelas profundidades. A figura 5.5(a) mostra para cada amostra a dureza média para cada profundidade de penetração do indentador.

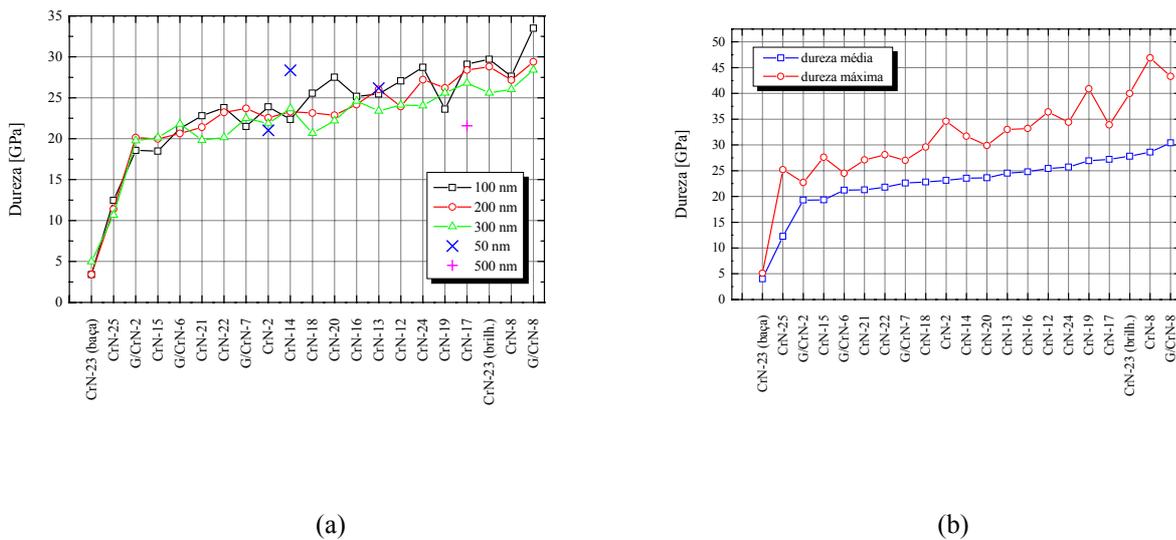


Figura 5.5 - (a) Dureza média de cada amostra para cada profundidade de indentação. (b) Dureza máxima e dureza média de cada amostra.

Pode observar-se que, de um modo geral, a dureza diminui para indentações mais profundas. Este facto deve-se à influência do substrato, que é mais macio do que os revestimentos. Na tabela 5.5, a coluna “Dureza máxima” mostra o valor máximo de dureza obtido com uma medida para uma profundidade de indentação de 100 nm. Em quase todos os casos, o valor mais elevado de dureza foi obtido com indentações de 100 nm, exceptuando as amostras CrN-13 e CrN-14, em que o máximo valor foi obtido com indentações de 50 nm e as amostras CrN-23, em zona mate, e G/CrN-6 em que o máximo valor obtido foi com indentações de 300 nm. No caso da amostra CrN-23 entende-se aquela variação porque o substrato é em média mais duro que a zona mate do revestimento, de modo que a influência do substrato, acontece em sentido inverso. Na figura 5.5(b) pode ver-se que os valores máximos de dureza são em média 39% superiores ao valor de dureza dos revestimentos, se usarmos somente os valores máximos obtidos com profundidade de penetração de 100 nm.

As diferenças entre os valores máximos de dureza e dureza média são semelhantes aos que obtivemos para o módulo de Young nas medidas por indentação.

Ao relacionar a dureza dos revestimentos com a variação das condições de deposição, nomeadamente em relação à temperatura, verifica-se que há uma diminuição da dureza com o aumento de temperatura (ver figura 5.6(a)).

Relativamente ao parâmetro polarização do substrato verifica-se que, de um modo geral, a dureza das amostras produzidas aumentou com o aumento da polarização negativa do substrato. No entanto uma polarização de -50 V constitui o valor limite para que o aumento da

dureza acontece (ver figura 5.6(b)). Se compararmos a variação da dureza com a polarização, expressa nesta figura, com a variação da deformação e da densidade com o bombardeamento iónico (figuras 4.1(b), e 4.26(b), verificamos que a deformação (ϵ), de um modo nítido e a tensão residual de compressão (σ_R), de um modo não tão evidente, atingem um máximo para esse valor de polarização. A densidade dos revestimentos também aumenta com a polarização, mas a partir de -50 V esse aumento é mais lento.

Um aspecto importante neste estudo é o de os filmes poderem apresentar heterogeneidades significativas em termos de dureza, quando a polarização é nula, correspondendo as diferenças às zonas brilhantes ou baças das amostras.

A dureza dos grânulos que aparecem à superfície dos revestimentos foi também medida para amostras CrN-16 (ver tabela 5.5). A dureza é maior, tal como o módulo de Young (secção 5.3). O valor máximo da indentação é também um pouco maior, o que parece confirmar que provavelmente os grânulos são mais ricos em cristais que o revestimento base.

Tabela 5. 5 – Dureza das amostras revestidas com nitreto de crómio obtidas com a média de indentações de 100, 200 e 300 nm. A dureza máxima corresponde ao valor máximo obtido para uma medida individuais com uma profundidade de indentação de 100 nm (em alguns casos obtiveram-se valores superiores com outras profundidades de indentação: * - 50 nm; † - 200 nm; ‡ - 300 nm).

Amostra	Dureza [GPa]	Dureza máxima [GPa]
Substrato	4.6 ± 1.5	9.2
CrN-2	22.5 ± 3.8	34.6
CrN-8	28.6 ± 7.7	46.9
CrN-12	25.4 ± 4.2	36.4
CrN-13	25.4 ± 5.7	33.0/45.4*
CrN-14	25.2 ± 6.1	31.7/51.4*
CrN-15	19.2 ± 4.8	27.6
CrN-16	24.8 ± 4.0	33.2
CrN-16 (grânulos)	26.4 ± 4.6	37.8
CrN-17	26.5 ± 3.1	33.9
CrN-18	22.8 ± 3.3	29.6
CrN-19	26.9 ± 5.6	40.9
CrN-20	23.6 ± 2.9	29.9
CrN-21	21.3 ± 2.6	27.1
CrN-22	21.8 ± 3.7	28.1
CrN-23 (z. baça)	4.0 ± 1.0	5.1/5.85‡
CrN-23 (z. brilhante)	27.8 ± 5.8	40.0
CrN-24	25.7 ± 5.8	34.4
CrN-25	12.3 ± 4.8	25.2
G/CrN-2	19.3 ± 2.1	22.7
G/CrN-6	21.2 ± 1.6	24.5/25.1‡
G/CrN-7	22.6 ± 3.6	27.0/29.2†
G/CrN-8	30.4 ± 5.3	43.3

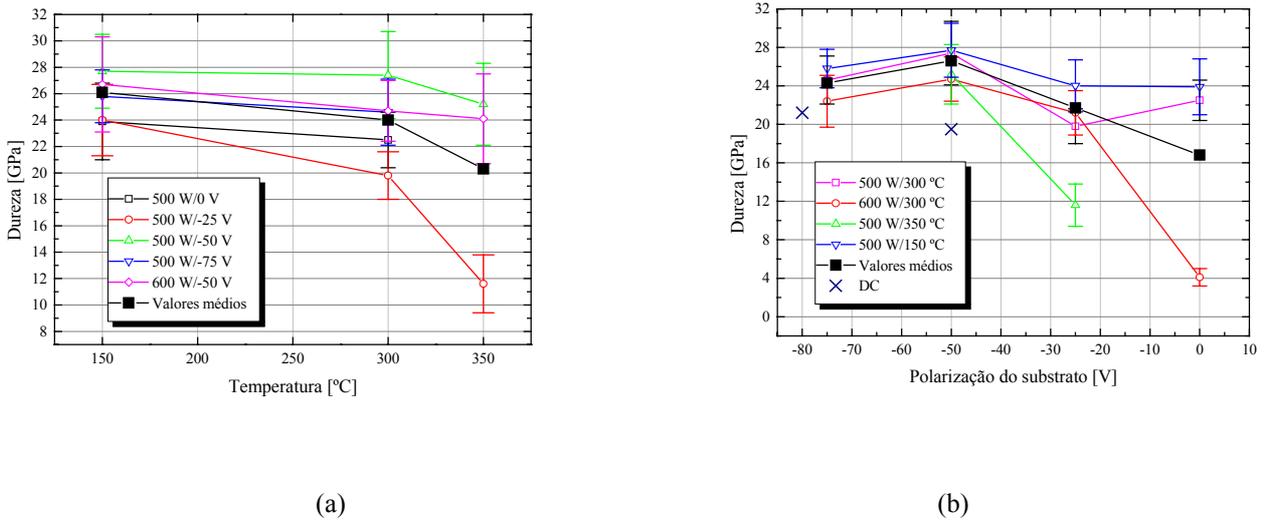


Figura 5.6 - (a) Variação da dureza com a temperatura de deposição. (b) Variação da dureza com a polarização do substrato.

5.3.2 – Revestimentos Multicamada

Sendo os revestimentos multicamada formados por camadas alternadas de titânio e nitreto de cromo, mediu-se a dureza de revestimentos simples de cada um dos componentes depositados nas mesmas condições. Os resultados estão expressos na tabela 5.6 e podem visualizar-se na figura 5.7.

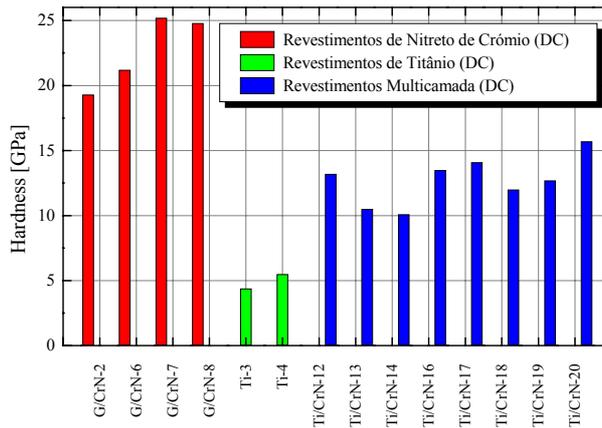


Figura 5.7 – Dureza de revestimentos monolíticos e multicamada de séries DC.

A dureza dos filmes multicamada corresponde aproximadamente à média das durezas dos dois tipos de camadas que as constituem. Entre os revestimentos multicamada, os que

apresentam maior dureza são, se exceptuarmos a amostra TiCrN-13, os que possuem monocamadas mais finas.

Tabela 5. 6 - Dureza das amostras obtidas com a média de indentações de 100, 200 e 300 nm. A dureza máxima corresponde ao valor máximo obtido para uma medida individuais com uma profundidade de indentação de 100 nm (em alguns casos obtiveram-se valores superiores com outras profundidades de indentação: * - 50 nm; † - 200 nm; ‡ - 300 nm).

Amostra	Dureza [GPa]	Dureza máxima [GPa]
Substrato	4.6 ± 1.5	9.2
Ti-3	4.4 ± 0.6	5.3
G/CrN-2	19.3 ± 2.1	22.7
TiCrN-12	13.2 ± 1.4	15.4
TiCrN-13	10.5 ± 1.4	13.5
TiCrN-14	10.1 ± 1.3	12.4
Ti-4	5.5 ± 1.1	8.9
G/CrN-6	21.2 ± 1.6	24.5/25.1‡
TiCrN-16	13.5 ± 0.9	14.5
TiCrN-17	14.1 ± 0.5	15.1
G/CrN-7	22.6 ± 3.6	27.0/29.2†
TiCrN-18	12.0 ± 1.0	23.2
TiCrN-20	15.7 ± 1.8	19.6
G/CrN-8	30.4 ± 5.4	43.3
TiCrN-19	12.4 ± 1.7	16.9

5.4 – Desgaste

5.4.1 – Medidas de desgaste

Os ensaios de desgaste a algumas das amostras produzidas foram efectuados usando o teste pino sobre disco (ver secção 1.4.4). Os ensaios foram efectuados com uma carga de 5 N, com uma velocidade de deslizamento de 0.5 m/s, com um pino de Nitreto de Silício (Si_3N_4), com uma área de contacto de 0.785 mm^2 . Os testes foram efectuados à temperatura ambiente e a $300 \text{ }^\circ\text{C}$, com uma humidade relativa entre 50 e 60%. Estes valores correspondem a uma pressão de 6.4 MPa do pino sobre a amostra. O uso de um pino de Si_3N_4 deve-se ao facto de o seu desgaste ser significativamente menor do que o de um pino de aço. Para estes ensaios as amostras foram depositados em substratos de dimensão adequada à montagem experimental, feitos de aço ligado (AISI O1).

Foi estudado o desgaste dos revestimentos de nitreto de crómio da série RF que apresentaram boa resistência à corrosão, elevada dureza, elevado módulo de Young, elevada carga crítica no teste de indentação deslizante e elevada textura. Também foi medido o desgaste de alguns revestimentos de séries DC - monolíticos ou multicamada.

Os resultados das medidas de desgaste, calculados a partir da expressão 1.24, estão expressos na tabela 5.7, mas em termos comparativos o gráfico da figura 5.8 evidencia as diferenças de comportamento encontradas.

Tabela 5. 7 - Desgaste à temperatura ambiente e a 300°C calculado após as medidas de teste de pino sobre disco. Apresentam-se também as medidas de coeficiente de atrito obtidas durante o mesmo teste (n.m. - a duração do teste foi insuficiente para quantificar o coeficiente de atrito).

Amostra	Desgaste a T ambiente K_{TA} [m^3/N]	Coef. de atrito (T. A.)	Desgaste a T=300 °C K_{300} [m^3/N]	Coef. de atrito (T = 300 °C)	K_{300}/K_{TA}
CrN-8	7.7×10^{-16}	0.44	3.2×10^{-14}	0.76	41.6
CrN-14	1.5×10^{-15}	0.91	3.7×10^{-14}	0.79	24.7
CrN-15	9.9×10^{-16}	0.67	6.6×10^{-15}	0.72	6.7
CrN-16	1.2×10^{-15}	0.77	5.5×10^{-14}	0.69	27.5
CrN-23	1.6×10^{-15}	0.69	2.7×10^{-14}	0.84	16.9
G/CrN-6	1.5×10^{-15}	0.81	1.2×10^{-14}	0.99	8.0
TiCrN-16	3.5×10^{-12}	0.54	1.2×10^{-11}	n. m.	3.4
TiCrN-17	2.8×10^{-12}	n. m.	5.8×10^{-11}	n. m.	20.7
TiCrN-18	1.1×10^{-12}	0.26*	1.7×10^{-12}	0.43*	1.5
TiCrN-19	3.9×10^{-12}	n. m.	4.0×10^{-12}	n. m.	1.0
TiCrN-20	6.5×10^{-12}	n. m.	2.6×10^{-12}	n. m.	0.4

O menor desgaste à temperatura ambiente é obtido para as amostras com dureza e módulo de Young elevados (CrN-8 e CrN-14), mas qualquer dos revestimentos de nitreto de cromo apresenta desgastes da mesma ordem de grandeza. A diferença encontrada não é muito significativa.

Nos revestimentos multicamada o desgaste é muito mais acentuado, sendo mais de duas ordens de grandeza superior aos revestimentos simples de nitreto de cromo.

A 300 °C todos os revestimentos de nitreto de cromo apresentam um desgaste uma ordem de grandeza superior. Este resultado mostra que mesmo a esta temperatura, o desgaste destes revestimentos é menor que o dos revestimentos multicamada à temperatura ambiente. O revestimento que apresentou menor desgaste nestas condições foi aquele que apresentou maior valor de segunda carga crítica no teste de indentação deslizante (CrN-15). O desgaste foi cerca de sete vezes superior se comparado com os resultados a temperatura ambiente. O revestimento de nitreto de cromo da série DC (G/CrN-6), que tinha apresentado o segundo pior resultado à temperatura ambiente, foi dos que menos piorou o seu comportamento (o desgaste aumentou somente 8 vezes). No cômputo geral este revestimento é o que tem o segundo melhor comportamento no teste de desgaste a 300 °C e foi o que piorou menos na transição de temperatura ambiente para 300 °C.

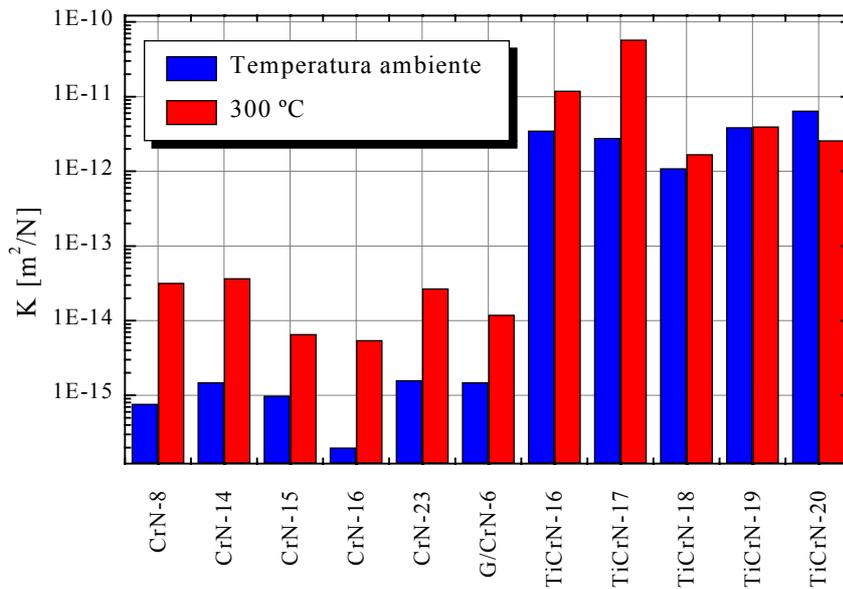


Figura 5.8 – Resultado das medidas de desgaste efectuadas nos ensaios de pino sobre disco à temperatura ambiente e a 300 °C.

Para os revestimentos multicamada, o desgaste aumentou um pouco ou diminuiu em dois casos, mas de um modo que não se pode considerar significativo. Só o revestimento TiCrN-17 apresentou um desgaste bastante superior (~18 vezes).

Há resultados na literatura de testes de desgaste de pino sobre disco em vários tipos de amostras. Nem todos utilizam o pino feito do mesmo material ou a mesma carga, ou a mesma velocidade de deslizamento e, em alguns casos, o deslizamento não é efectuado em rotação da amostra mas em modo unidireccional. Apesar da comparação de resultados não poder ser efectuada somente pelo valor do coeficiente de desgaste, apresentam-se na tabela 5.8 alguns resultados extraídos de artigos, referindo as condições de ensaio mais relevantes. Tipicamente, o coeficiente de desgaste normalizado para revestimentos cerâmicos resistentes ao desgaste situa-se na gama 10^{-15} - 10^{-13} m²/N [26], o que coloca todos os revestimentos de nitreto de cromo com um comportamento igual ou melhor que esse intervalo. Alguns revestimentos multicamada não conseguem situar-se dentro daquela gama. Para comparação coloca-se também o resultado da amostra CrN-8.

Tabela 5. 8 – Resultados de desgaste, obtidos da literatura, em ensaios de pino sobre disco a diversos revestimentos.

Amostras	Pino (material/)	Carga [N]	RH [%]	T [°C]	v [m/s]	K [m²/N]
CrN-8 sobre aço O1	Si ₃ N ₄ Área 0.785 mm ²	5	50 a 60	~25	Rotação 0.5	7.7×10 ⁻¹⁶
Vidro/Ag [27]	Esfera de Safira diâmetro 3.9 mm	0.05 / 0.10	32	21	Unidirecc. 5×10 ⁻⁴	1.8×10 ⁻¹³ /8.7×10 ⁻¹³
Vidro/ZnO/Ag [27]	Esfera de Safira diâmetro 3.9 mm	0.05 / 0.10	32	21	Unidirecc. 5×10 ⁻⁴	2.8×10 ⁻¹³ /3.0×10 ⁻¹³
Aço rápido/CrTiN- “gradativo” [28]	Esfera de Alumina	5	45 ± 10	24 ± 1	Rotação 0.2	4.16×10 ⁻¹⁶
Aço A2/CrN [29]	WC (6% Co) Diâmetro 20 mm	10	50	23	Rotação 0.1	~1.0×10 ⁻¹⁶
Aço A2/Cr ₂ N [29]	WC (6% Co) Diâmetro 20 mm	10	50	23	Rotação 0.1	~6.2×10 ⁻¹⁶
Aço A2/Cr/CrN [29] 2 camadas	WC (6% Co) Diâmetro 20 mm	10	50	23	Rotação 0.1	~2.5×10 ⁻¹⁶
Aço A2/Cr/CrN [29] 8 camadas	WC (6% Co) Diâmetro 20 mm	10	50	23	Rotação 0.1	~1.0×10 ⁻¹⁵
Aço A2/Cr/Cr ₂ N [29] 8 camadas	WC (6% Co) Diâmetro 20 mm	10	50	23	Rotação 0.1	~1.7×10 ⁻¹⁵
Aço A2/Cr ₂ N/CrN [29] 8 camadas	WC (6% Co) Diâmetro 20 mm	10	50	23	Rotação 0.1	~1.0×10 ⁻¹⁶
Aço A2/Cr/CrN [29] 8 camadas esp. dif.	WC (6% Co) Diâmetro 20 mm	10	50	23	Rotação 0.1	~1.0×10 ⁻¹⁶
Aço AISI 4340 [30]	Stellite liga 6	19.6	-	-	Rotação 1	~1.5×10 ⁻¹⁴
Aço AISI 4340 [30]	Stellite liga 6	19.6	-	-	Rotação 2	~1.0×10 ⁻¹⁴
Aço Rápido(M50)/TiN [35]	Aço Rápido(M50) diâmetro 9.525 mm	10	50 ± 10	23 ± 1	Rotação 0.1	1.11×10 ⁻¹⁴
Aço Rápido(M50)/TiN [35]	Si ₃ N ₄ diâmetro 9.54 mm	10	50 ± 10	23 ± 1	Rotação 0.1	8.17×10 ⁻¹⁵

5.4.2 – Coeficiente de atrito

Ao longo dos ensaios de desgaste foi também medido o coeficiente de atrito. À temperatura ambiente, de um modo geral o desgaste é maior quanto maior é o coeficiente de atrito. Há a exceção do revestimento CrN-14 que tem um alto coeficiente de atrito e o desgaste é pequeno (ver figura 5.9). Tal como já foi referido no capítulo 3, os revestimentos depositados sem polarização do substrato, como o CrN-23, apresentam um aspecto não homogêneo. Em determinadas áreas da superfície apresentam-se com uma coloração cinzento metálico, enquanto outras áreas são cinzento baço. Os testes de desgaste não permitem

distinguir o coeficiente de atrito nestas duas áreas. Portanto quer o desgaste quer o coeficiente de atrito são valores médios incluindo ambas as áreas.

Para temperaturas mais elevadas, não é tão claro o aumento do desgaste com o aumento do coeficiente de atrito, como se pode comprovar pela figura 5.9. A não ser a amostra CrN-15, para as outras amostras, o desgaste é menor para os revestimentos que apresentam maior coeficiente de atrito entre o pino e a superfície.

É curioso verificar que o coeficiente de atrito à temperatura de 300 °C é superior ao coeficiente de atrito à temperatura ambiente, excepto para as amostras CrN-14 e CrN-16. Estes são também, de entre os revestimentos de nitreto de crómio, aqueles cujo comportamento mais piorou ao passar da temperatura ambiente para os 300 °C.

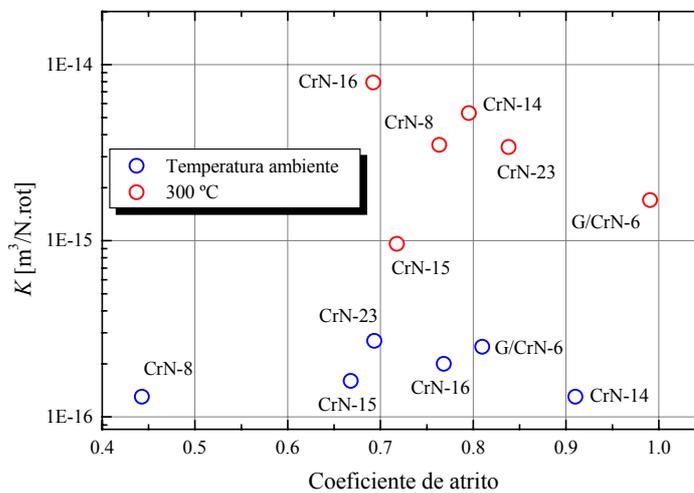


Figura 5.9 – Resultado das medidas de coeficiente de atrito obtidas durante os teste de desgaste efectuadas nos ensaios de pino sobre disco à temperatura ambiente e a 300 °C.

O estudo do coeficiente de atrito dos revestimentos não pode ser feito de um modo completo porque o tempo de duração dos ensaios não foi suficiente para obter os valores do coeficiente de atrito. Na tabela 5.7 só estão representados dois resultados para temperatura ambiente e um resultado para temperatura elevada e em qualquer deles o coeficiente de atrito é significativamente inferior ao que foi obtido para os revestimentos simples. Este facto não impediu que o desgaste fosse muito maior.

De um modo geral o atrito existente entre as amostras e o pino de nitreto de silício não parece influenciar de modo significativo o desgaste. Um dos factores que pode influenciar a variação do atrito é quantidade de defeitos observáveis na superfície.

5.4.3 - Tipo de falha nos testes de desgaste

A superfície das amostras, fora e dentro das zonas de desgaste, foi observada com microscópio óptico. Nos revestimentos monolíticos de nitreto de cromo, de um modo geral (CrN-8, CrN-14, CrN-16), a zona de desgaste quando o ensaio é realizado à temperatura ambiente, parece mostrar somente erosão. Esta constatação pode verificar-se através da análise da figura 5.10(a), em que se nota que na pista de desgaste para a amostra CrN-14, o número de defeitos é menor. Este comportamento é semelhante para outras amostras que mostraram fraco desgaste. Esta observação mostra que os defeitos do tipo grânulos não atravessam o filme em toda a sua espessura e que na fase final da deposição a quantidade de defeitos parece aumentar.

Nos testes de desgaste à temperatura de 300 °C, além de uma erosão maior, parece acontecer alguma oxidação. As figuras 5.10(b) mostram áreas escurecidas que parecem corresponder a oxidação na pista de desgaste. Essas áreas não correspondem à área completa da pista de desgaste, o que pode significar que devido à geometria do pino, pode haver zonas onde o contacto é preferencial e aí a pressão ser superior aos 6.4 MPa que existem na fase inicial de cada ensaio. Apesar da temperatura média da amostra ser 300 °C, de um modo geral, o atrito aumenta nos ensaios a 300 °C (ver secção 5.5.2), e isso pode significar temperaturas mais elevadas na pista de desgaste. Conjugando estes factores, pode haver áreas que sofrem temperaturas e pressões mais elevadas que outras e isso pode traduzir-se na oxidação dessas zonas. Sabe-se que no ar, a temperaturas superiores a 450 °C, é induzida a formação de Cr_2O_3 por substituição de azoto por oxigénio [24], mas mesmo a temperaturas inferiores já se pode encontrar oxinitretos de cromo[24].

A análise da superfície do revestimento CrN-23 é mais rica devido à presença da zona brilhante e da zona baça. Na zona brilhante o comportamento à temperatura ambiente e a 300 °C é semelhante ao das outras amostras (ver figuras 5.11 e 5.12(a)). Na zona baça, é perfeitamente visível na figura 5.12(b) que, na pista de desgaste, o aspecto da superfície é semelhante ao da zona brilhante. Isto parece demonstrar que a zona baça é superficial.

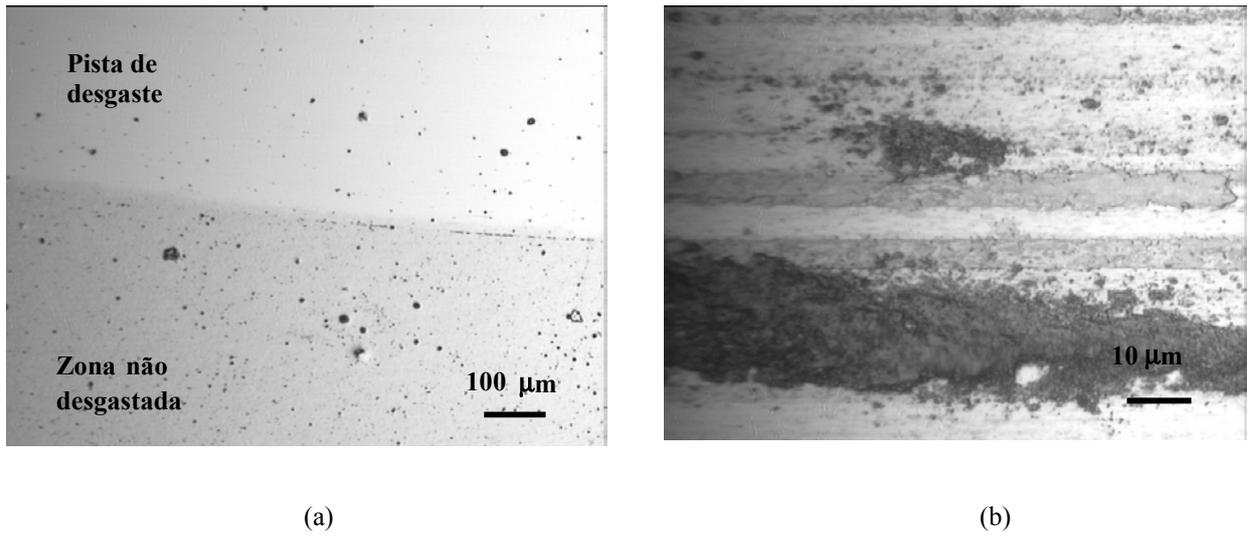


Figura 5.10 – Imagem de microscópio óptico da: (a) fronteira da pista de desgaste num teste efectuado à temperatura ambiente, da amostra CrN-14; (b) da pista de desgaste efectuada num ensaio a 300 °C.

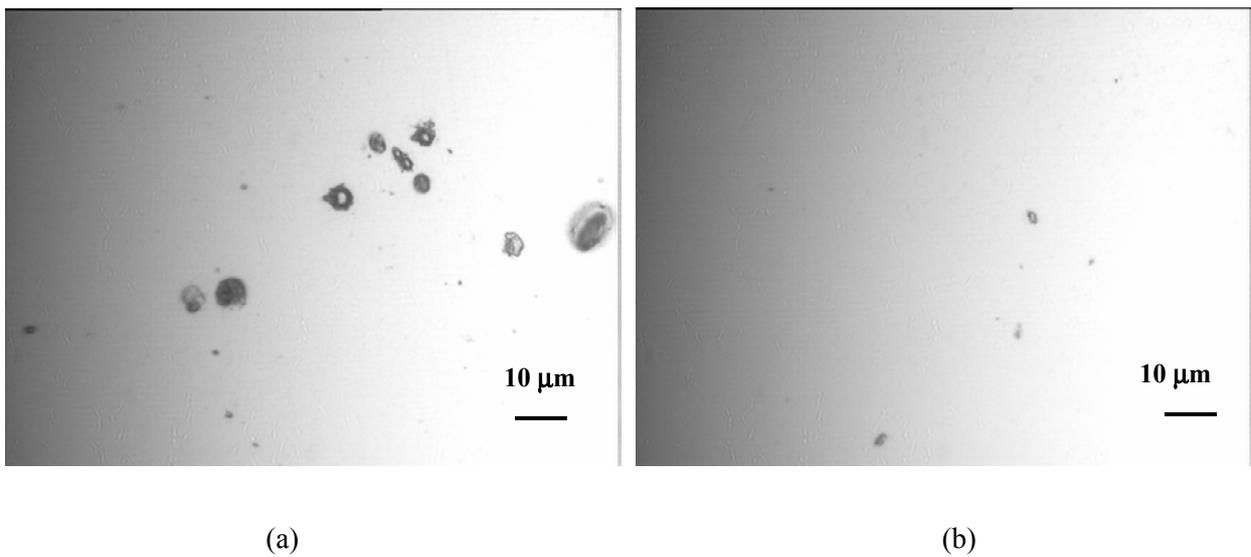


Figura 5.11 – Imagem de microscópio óptico da amostra CrN-23: (a) fora da pista de desgaste; (b) da pista de desgaste efectuada num ensaio à temperatura ambiente, numa zona brilhante do revestimento.

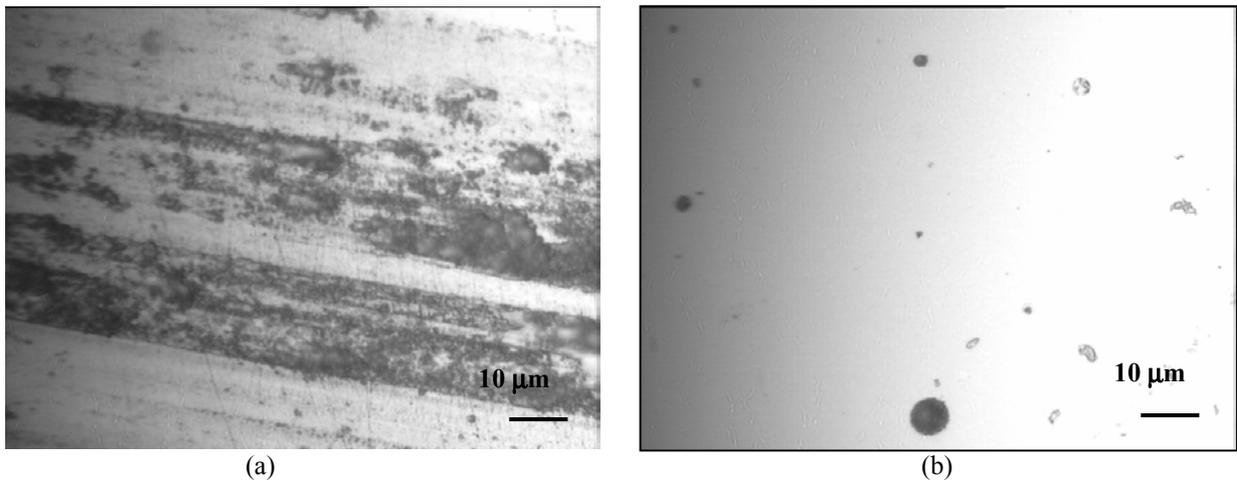


Figura 5.12 – Imagem de microscópio óptico da amostra CrN-23: (a) da pista de desgaste efectuada num ensaio a 300 °C; (b) da pista de desgaste efectuada num ensaio à temperatura ambiente, numa zona baixa do revestimento.

Os revestimentos multicamada desgastam-se muito rapidamente quando comparados com os revestimentos simples. Na figura 5.13, vêem-se as pistas de desgaste à temperatura ambiente e a 300 °C e parece verificar-se uma maior oxidação a temperatura mais elevada.

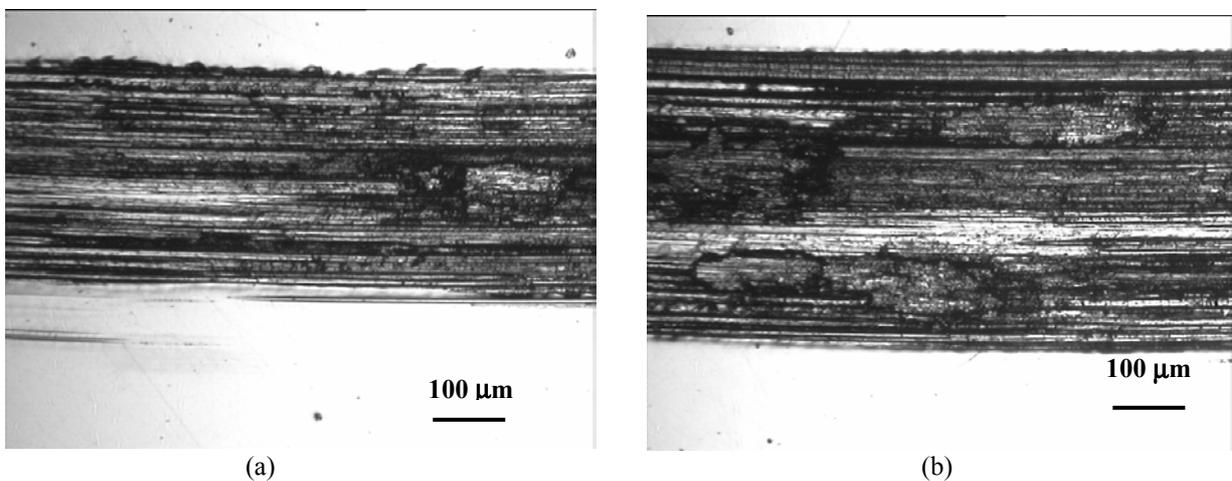


Figura 5.13 – Imagem de microscópio óptico da amostra TiCrN-19: (a) da pista de desgaste efectuada num ensaio à temperatura ambiente; (b) da pista de desgaste efectuada num ensaio a 300 °C.

5.5 – Adesão e observações do teste de indentação deslizante

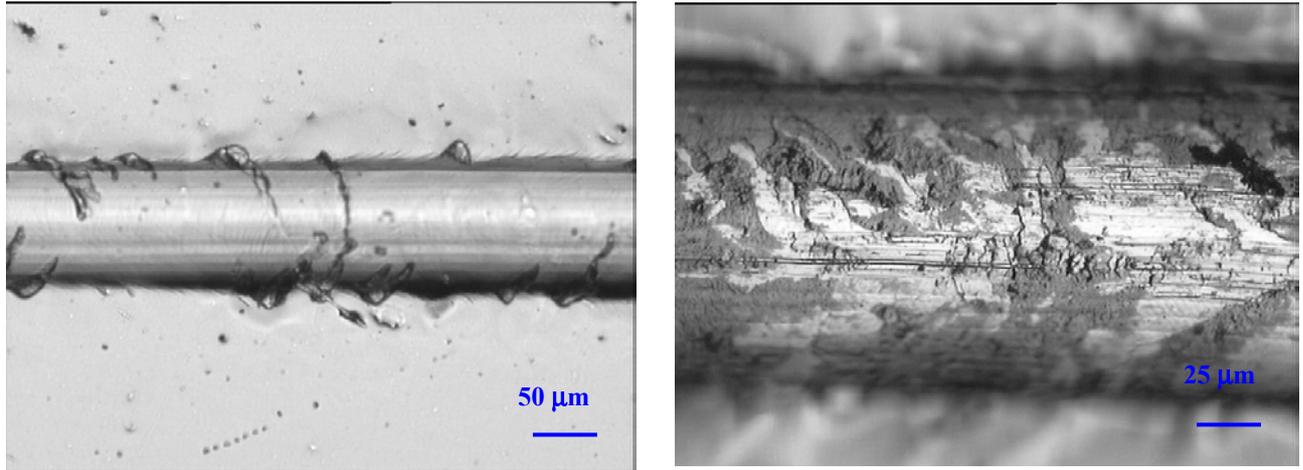
A adesão dos revestimentos foi medida pelo teste de indentação deslizante tal como se descreveu na secção 1.4.5. Os estragos no revestimentos foram analisados por microscopia óptica e classificados do seguinte modo:

- primeira carga crítica (L_{C1}) correspondente à menor carga em que ocorrem falhas no revestimento;
- segunda carga crítica (L_{C2}) correspondente à carga em que mais de 50% do revestimento é removido do substrato, correspondente a falha adesiva (figura 5.14(b));
- como referência adicional a ocorrência de delaminação (L_S) está também tabelada (5.9) e corresponde às primeiras delaminações que acontecem ao revestimento durante o teste (falha adesiva) (figura 5.15(a)).

As figuras referidas mostram exemplos de tipos de falhas nos revestimentos produzidos. Nos revestimentos mais duros a primeira carga crítica corresponde ao aparecimento de fractura conformacional na pista de indentação ou na sua margem, correspondentes a falhas coesivas (figura 5.14(a)). Nos revestimentos menos duros não é evidente o este tipo de falha. Estes revestimentos apresentam pequenas fracturas, praticamente desde o início da pista de indentação, que se vão propagando com o aumento da carga do indentador, até que o revestimento é removido. A figura 5.15(b) mostra o exemplo da rede de pequenas fracturas nos revestimentos menos duros.

A dureza dos revestimentos está directamente relacionada com as falhas observadas no teste de indentação deslizante. Como durante o teste o limite de elasticidade do revestimento é ultrapassado, é de esperar que se verifique a relação entre a dureza e as falhas.

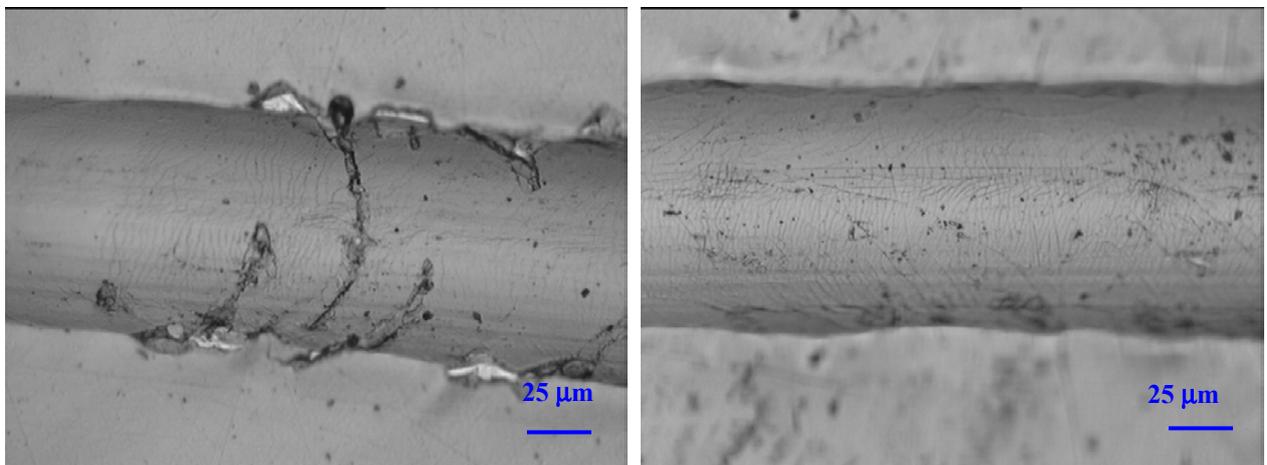
Nos revestimentos mais duros aparecem, de um modo sistemático, fracturas ("*cracks*") conformacionais (fracturas semicirculares na pista do teste) para cargas mais baixas (L_{C1}), do tipo da que se pode ver na figura 5.14(a). A figura 5.16 mostra esta característica. Verifica-se que, para os casos representados na figura 5.16, os revestimentos mais duros apresentam valores menores para L_{C1} , no entanto não são representados os casos dos revestimentos menos duros em que L_{C1} não é mensurável. Os revestimentos menos duros não mostram este tipo de falha. Nestes revestimentos surgem pequenas fracturas (ver figura 5.15(b)) cuja quantidade vai aumentando com o aumento da carga do indentador, até que finalmente o revestimento é arrancado. A aderência média dos revestimentos de nitreto de cromo, calculada nas condições de ensaio descritas, é expressa normalmente por L_{C2} , e vale 56.1 N, sendo para 40% das amostras testadas superiores a 60 N. Com o aumento da dureza acontece uma diminuição da segunda carga crítica (ver figura 5.16(a)).



(a)

(b)

Figura 5.14 – Imagem de microscópio óptico da amostra de pistas de desgaste dos testes de indentação deslizante: (a) falhas correspondentes à primeira carga crítica (L_{C1}) na amostra CrN-24; (b) falhas correspondentes à segunda carga crítica (L_{C2}) na amostra CrN-8.



(a)

(b)

Figura 5.15 – Imagem de microscópio óptico da amostra de pistas de desgaste dos testes de indentação deslizante: (a) falhas correspondentes a primeira delaminação (L_S) na amostra CrN-8; (b) primeiras falhas nos revestimentos menos duros (CrN-2).

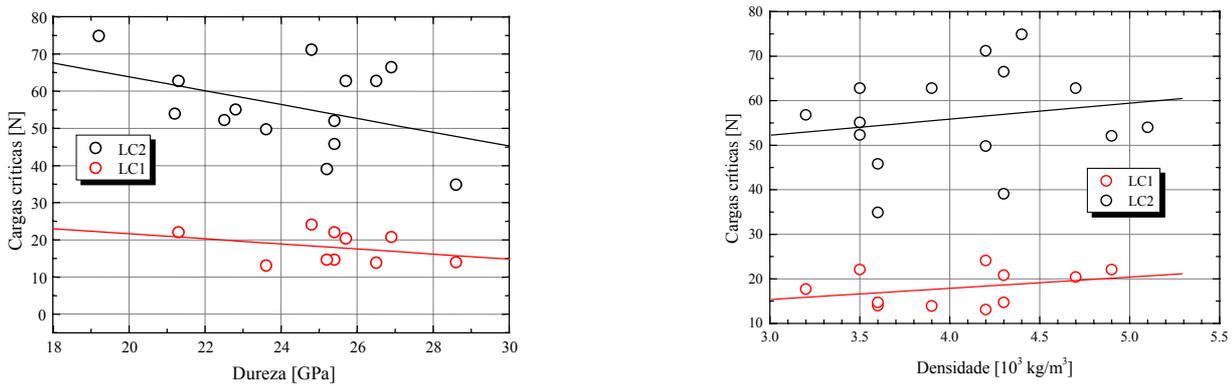


Figura 5.16 – (a) Variação das cargas críticas (LC1 e LC2) com a dureza dos revestimentos; (b) Variação das cargas críticas com a densidade dos revestimentos.

Apesar de existir uma dispersão de valores, principalmente no caso da segunda carga crítica, as amostras com menor densidade falham para menores valores de cargas críticas (ver figura 5.16(b)).

Os revestimentos multicamada, por serem significativamente mais macios que os revestimentos simples de nitreto de cromo, apresentam um comportamento semelhante aos revestimentos moles. Na maior parte dos casos não é perceptível com clareza a primeira falha coesiva. O que se nota são falhas minúsculas cuja densidade vai aumentando com o aumento da carga do indentador. As falhas adesivas, representadas por L_S e L_{C2} aparecem para cargas mais baixas que nos revestimentos de nitreto de cromo. Somente um dos revestimentos analisados mostrou nitidamente uma primeira carga crítica (L_{C1}) e falha de delaminação (L_S), tal como foram definidas.

Da mesma forma que para os testes de desgaste, a comparação de resultados de adesão entre amostras testadas em condições e laboratórios diferentes, não deve ser feita só por comparação do resultado. Pode ajudar a situar a adesão dos revestimentos relativamente aos produzidos noutros laboratórios, mas não podemos afirmar com certeza que um maior valor de carga crítica signifique que a adesão seja maior. De qualquer modo, alguns resultados obtidos da literatura podem ser analisados na tabela 5.10.

Tabela 5.9 – Cargas do indentador à qual surgem falhas coesivas e adesivas detectadas nos diversos revestimentos testados após os testes de indentação deslizante: L_{C1} - Primeira carga crítica; L_{C2} – Segunda carga crítica; L_S – carga a que acontece delaminação. (1) - não mensurável.

Sample	L_{C1} [N]	L_S [N]	L_{C2} [N]
CrN-2	(1)	29.1	52.3
CrN-8	14.0	17.1	34.9
CrN-12	22.1	31.7	52.1
CrN-13	14.7	19.0	45.8
CrN-14	14.7	19.9	39.1
CrN-15	(1)	57.4	74.9
CrN-16	24.1	47.2	71.2
CrN-17	13.9	48.1	62.8
CrN-18	(1)	33.6	55.1
CrN-19	20.8	42.5	66.5
CrN-20	13.1	17.8	49.8
CrN-21	22.1	33.8	62.8
CrN-23	17.7	31.15	56.8
CrN-24	20.4	37.5	62.8
G/CrN-6	(1)	24.3	54.0
TiCrN-12	(1)	----	31.6
TiCrN-13	(1)	----	46.3
TiCrN-14	11.9	15.3	45.3
TiCrN-18	(1)	----	39.1
TiCrN-20	(1)	----	37.2
TiCrN-19	(1)	----	46.9

Para os resultados apresentados na tabela é necessário esclarecer que os valores apresentados são definidos de acordo com as seguintes condições:

Resultados de [28] - Falhas observadas por microscópio óptico. Primeiras falhas a aparecer que são falhas coesivas (fracturas transversais). Para estas cargas o revestimento ainda está aderente ao substrato.

Resultados de [29] - Falhas observadas por microscópio óptico ou SEM. Foi usado um pino de diamante Rockwell C. A adesão foi classificada de acordo com as normas alemãs DIN-Fachbericht 39 (1993), com uma carga de 150 kgf. Foi usada uma escala de seis pontos (HF1 a HF6) em que HF1 corresponde a pequenos fracturas no revestimento e HF6 a delaminação completa em torno do indentador.

Resultados de [31] – Falhas observadas por microscópio óptico. Foi usado um pino de diamante Rockwell C. A taxa de carga foi de 100 N/min e a velocidade da mesa suporte de 10 mm/min. A carga máxima nominal foi de 100 N. Testes executados com temperatura de 22 ± 1 °C e humidade relativa entre 50 e 70 %. A primeira carga crítica foi definida como a carga relativamente à qual aparecem as primeiras fracturas (falhas coesivas) e a segunda carga

crítica foi definida como a carga para a qual aparecem as primeiras delaminações na fronteira da pista (falhas adesivas).

Resultados de [32] – Falhas observadas por microscópio óptico e relacionadas com os sinais de emissão acústica. O intervalo de valores apresentado é devido a revestimentos produzidos com condições de deposição diferentes. O teste foi efectuado com a carga aumentando gradativamente até um valor máximo de 100 N.

Resultados de [33] – Foi usado um pino de diamante Rockwell C. A carga crítica é definida pelo aparecimento das falhas na periferia da pista e em análise de Weibull.

Tabela 5. 10 - Tabela com alguns valores de cargas críticas para alguns revestimentos da família dos nitretos dos metais de transição.

Amostras	Carga crítica [N]	Amostras	Carga crítica [N]
Aço A2/CrN [29]	39.2 (4 g – HF3)	Aço 100Cr6/TiN [32] 3.88 μm	50
Aço A2/Cr ₂ N [29]	19.6 (2 g – HF5)	Aço 100Cr6/TiN [32] 1.95 μm	43
Aço A2/Cr/CrN [29] 2 camadas	49.0 (5 g - (HF2)	Aço 100Cr6/CrN [32] 19.34 μm	55
Aço A2/Cr/CrN [29] 8 camadas	78.5 (8 g - HF1-2)	Aço 100Cr6/CrN [32] 11.13 μm	33
Aço A2/Cr/Cr ₂ N [29] 8 camadas	68.7 (7 g - HF2-3)	Aço 100Cr6/CrN [32] 5.08 μm	24
Aço A2/Cr ₂ N/CrN [29] 8 camadas	19.6 (2 g – HF2)	Aço 100Cr6/Cr ₂ N [32] 22.45 μm	36
Aço A2/Cr/CrN [29] 8 camadas esp. dif.	59.9 (6 g - HF1-2)	Aço 100Cr6/Cr ₂ N [32] 8.85 μm	23
Aço rápido/TiCrN [28] Ti:Cr = 1:1	58	Aço 100Cr6/Cr ₂ N [32] 6.54 μm	25
Aço rápido/TiCrN [28] Ti:Cr = 0.5:1	78	Aço rápido(AISI M42)/TiN [33]	45 < L _C < 83
Aço 100Cr6/TiBN [31]	41 < L _{C2} < 79	Aço Austenítico/TiN [34] PACVD	15 < L _C < 29
Aço 100Cr6/TiB ₂ [31]	38	Aço Austenítico/TiN [34] PVD	15 < L _C < 36

Conclusões

Os revestimentos produzidos por técnicas PVD, neste caso particular por pulverização catódica, possuem tensões residuais relativamente elevadas (da ordem dos GPa). Estes valores elevados são devidos essencialmente ao bombardeamento iónico durante a deposição. Por esta razão, nos revestimentos de nitreto de cromo produzidos, a tensão residual aumenta com o aumento da polarização do substrato. Por outro lado o aumento da polarização do substrato torna os filmes produzidos mais compactos, mais duros, e com um módulo de elasticidade mais elevado. Estas variações com o aumento do nível de bombardeamento iónico foram

também observadas por outros autores [36]. Em termos de adesão comparando com revestimentos produzidos em outros laboratórios, com as reservas devidas a diferentes critérios de análise, as amostras produzidas estão dentro dos valores médios encontrados na literatura. Em termos de desgaste os revestimentos simples de nitreto de cromo apresentam um desgaste dentro da média de revestimentos de tipo semelhante.

A produção de filmes com as camadas de nitreto alternando com camadas metálicas de titânio faz diminuir as tensões residuais. A camada de nitreto pela sua dureza e a camada metálica pela sua ductilidade, que pode permitir a relaxação das tensões acumuladas na camada cerâmica, apresentavam bom potencial para conjugarem estas características. Os resultados obtidos não foram encorajadores em termos de dureza, desgaste e adesão. Os revestimentos multicamada apresentam uma dureza que é metade da dureza dos revestimentos de nitreto de cromo. Em termos de desgaste, os revestimentos multicamada apresentam um desgaste cerca de três ordens de grandeza superior à dos revestimentos simples à temperatura ambiente e duas ordens de grandeza à temperatura de 300 °C. O problema da adesão acentua-se para além da interface substrato/revestimento. Todas as interfaces cerâmico/metálico podem aumentar os problemas da adesão. Deve no entanto notar-se que comparando os resultados obtidos com os que aparecem na literatura para revestimentos de nitreto, algumas amostras não se situam muito fora dos limites apresentados.

Um aspecto interessante deste capítulo e que ajuda a complementar a informação já referida acerca da morfologia e microestrutura tem a ver com a diferença encontrada nas medições de módulo de Young nas direcções perpendiculares e paralela à superfície. Sendo o módulo de Young na direcção de crescimento do filme significativamente superior ao módulo de Young paralelo à superfície, é evidenciada a uma diferença significativa na estrutura dos revestimentos naquelas direcções. Esta constatação é reforçada pela obtenção de valores máximos para o módulo de Young na direcção do crescimento (para pequenas profundidades de indentação) serem em média cerca de 27% superiores aos valores médios obtidos por indentação. Estes valores máximos devem acontecer quando a ponta do indentador incide no centro de uma coluna ou mesmo de um grânulo. Por outro lado, as medidas de módulo de Young por ondas de superfície mostram uma forte atenuação das ondas, o que parece evidenciar a presença de vazios ou de zonas amorfa de menor densidade, provavelmente localizados nas fronteiras das colunas. Os revestimentos revelam alguma porosidade que nos revestimentos de maior densidade pode ser aberta. Sendo o contrário também possível, ou seja revestimentos com menor densidade não apresentarem porosidade aberta. Alguns dos

testes de corrosão referidos no capítulo 6 poderão reforçar e complementar algumas das afirmações incluídas neste capítulo e no capítulo 4.

Bibliografia

1. H. Oettel, R. Wiedemann, *Surface & Coatings Technology*, 76 – 77, 265 (1995).
2. J. E. Sundgreen, *Thin Solid Films*, 128, 21 (1985).
3. O. Kmotek, R. Elsing, G. Krämer, F. Jungblut, *Surface & Coatings Technology*, 46, 265 (1991).
4. A. Neidhart, U. Reinhardt, E. Schröer, W. Wuttke, *Thin Solid Films*, 192, 263 (1990).
5. S. Schiller, G. Beister, J. Reschke, G. Höttsch, *J. Vac. Sci. Technol.*, A5, 2180 (1987).
6. A. J. Perry, M. Jagner, P. F. Woerner, W. D. Sproul, P. J. Rudnik, *Surface & Coatings Technology*, 43 - 44, 234 (1990).
7. D. S. Williams, F. A. Baiocchi, C. Beairisto, J. M. Brown, R. V. Knoell, S. P. Muraka, *J. Vac. Sci. Technol.*, B5, 1723 (1987).
8. A. J. Perry, J. P. Schaffer, J. Brunner, W. D. Sproul, *Surface & Coatings Technology*, 49, 188 (1991).
9. V. Valvoda, A. J. Perry, L. Hultmann, J. Musil, S. Kadlec, *Surface & Coatings Technology*, 49, 181 (1991).
10. F. Höhl, H.-R. Stock, P. Mayr, *Surface & Coatings Technology*, 54-55, 160 (1992).
11. S. J. Bull, A. M. Jones, A. R. McCabe, *Surface & Coatings Technology*, 54-55, 173 (1992).
12. K. Xu, J. Chen, R. Gao, J. He, *Surface & Coatings Technology*, 58, 37 (1993).
13. C. Friedrich, G. Berg, E. Broszeit, K.-H. Kloos, *Surface & Coatings Technology*, 74 - 75, 279 (1995).
14. P. M. Fabis, R. A. Cooke, S. McDonough, *J. Vac. Sci. Technol.* A8(5) (1990) 3819.
15. Hartstoffsichten zur Verschleißminderung, Herausgeber: H. Fischmeister, H. Jehn, DGM – Informations Gesellschaft-Verlag.
16. R. O. E. Vijgen, J. H. Dautzenberg, *Thin Solid Films*, 270, 264 (1995).
17. G. Kleer, R. Kassner, E.-M. Meyer, M. G. Schinker, W. Doell, *Surface & Coatings Technology*, 54 - 55, 167 (1992).
18. S. J. Bull, D. S. Rickerby, J. C. Knight, T. F. Page, *Surf. Eng.*, 8, 193 (1992).

19. H. Jehn, U. Kopacz, Z. Metallkd., 75, 862 (1984).
20. D. Schneider, T. Schwarz, H.-P. Buckremer, D. Stöver, Thin Solid Films, 224, 177 (1993).
21. L. Cunha, M. Andritschky, K. Pischow, Z. Wang, Thin Solid Films, 355-366, 466 (1999).
22. M. T. Vieira, A. S. Ramos, Proceedings of Advances in Materials and Processing Technologies (AMPT'97), Vol. 1, Edited by M. Andritschky, Guimarães (Portugal), 261 (1997).
23. I. C. Noyan, J. B. Cohen, Residual Stress – Measurement by Diffraction and Interpretation, Springer-Verlag, New York (1987).
24. I. Milosev, J. M. Abels, H.-H. Strehblow, B. Navinsek, M. Metikos-Hukovic, J. Vac. Sci. Technol., A 14(4), 2527 (1996).
25. L. Cunha, M. Andritschky, Surface & Coatings Technology, 111, 158 (1999).
26. A. A. Voevodin, M. A. Capano, S. J. P. Laube, M. S. Donley, J. S. Zabinski, Thin Solid Films, 298, 107 (1997).
27. S.S. Nandra, R. A. Haber, K. Hatton, S. Nadel, Thin Solid Films 154, 21 (1987).
28. Xianting Zang, SAM Zhang, Joe Hsieh, Surface & Coatings Technology, 102, 108 (1998).
29. M. L. Kuruppu, G. Negrea, I. P. Ivanov, S. L. Rohde, J. Vac. Sci. Technol. A 16(3), 1949 (1998).
30. H. So, C. T. Chen, Y. A. Chen, Wear 192, 78 (1996),
31. B. Matthes, E. Broszeit, K. H. Kloos, Surface & Coatings Technology 57, 97 (1993).
32. W. Heinke, A. Leyland, A. Mathews, G. Berg, C. Friedrich, E. Broszeit, Thin Solid Films, 270, 431 (1995).
33. F. Höhl, H.-R. Stock, P. Mayr, Surface & Coatings Technology 54/55, 160 (1992).
34. S. J. Bull, P. R. Chalker, C. F. Ayres, D. S. Rickerby, Materials Science and Engineering A139, 71 (1991).
35. A. P. M. Baptista, Wear 192, 237 (1996).
36. T. Hurkmans, D. B. Lewis, H. Paritong, J. S. Brooks, W. D. Münz, Surface & Coatings Technology 114, 52 (1999).

Capítulo 6

Comportamento das amostras em ambientes quimicamente agressivos

Rust never sleeps...

Song by Neil Young & Crazy Horse

A corrosão é uma reacção química ou electroquímica entre um material e o ambiente que o rodeia, que causa deterioração do material e das suas propriedades. A corrosão depende não só da composição do ambiente que rodeia o material, mas também da temperatura, alterações de temperatura e do modo como esta variação se dá.

Os produtos da reacção de corrosão podem ser espécies dissolvidas ou produtos sólidos, mas as reacções de corrosão ocorrem porque o sistema tem tendência a fazer decrescer a sua energia livre.

Pode-se proteger uma superfície através da deposição de revestimentos resistentes à corrosão. Além das qualidades base do material que constitui o revestimento, este deve ser desprovido de defeitos tipo poros e possuir uma boa adesão.

Ao ser estudado o mecanismo de corrosão de sistemas substrato/revestimento, os revestimentos podem ter potencial de corrosão menos ou mais nobre que o substrato, tal como se encontra esquematizado na figura 6.1. No primeiro caso temos um revestimento sacrificial, já que se dissolve mais rapidamente que o substrato. No segundo caso, partes desprotegidas do substrato serão corroídas mais rapidamente dando lugar a picadas. Este tipo de situação pode causar danos graves no compósito num intervalo de tempo muito curto.

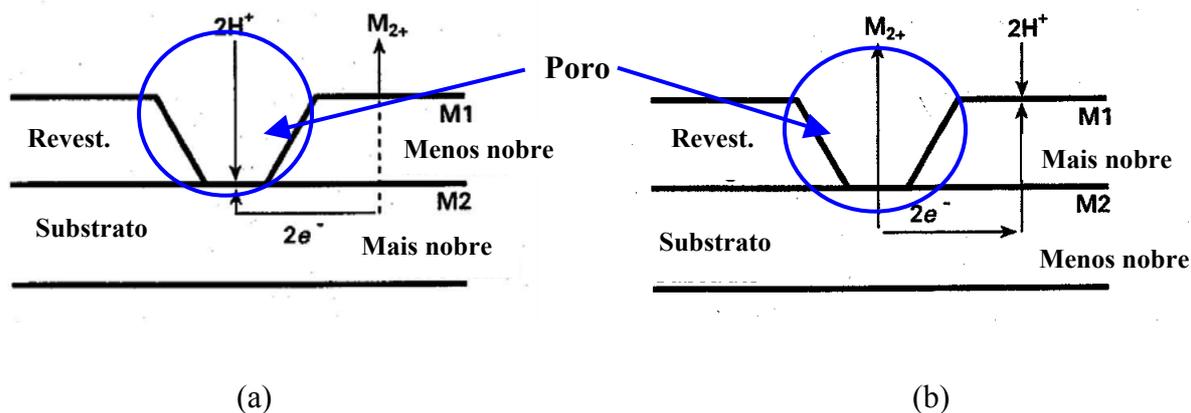


Figura 6.1 – Corrosão nos sistemas revestimento substrato: (a) revestimento menos nobre que o substrato (revestimento sacrificial); (b) revestimento mais nobre que o substrato.

Os nitretos dos metais de transição são electroquimicamente nobres e estáveis do ponto de vista químico e conseqüentemente podem oferecer uma boa resistência à corrosão. Ao serem depositados sobre aço inoxidável pertencem ao segundo tipo de revestimentos. Como já foi referido, a presença de microdefeitos do tipo poros pode afectar de modo significativo o comportamento dos compósitos. Para um revestimento realmente protector a presença dos poros tem de ser anulada.

É frequente na deposição de revestimentos por pulverização catódica o aparecimento de poros. Esta situação é má em termos de corrosão. Os revestimentos multicamada poderão evitar que os poros atravessem toda a espessura do revestimento. Se algum defeito aparecer numa camada, a camada seguinte pode cobrir esse defeito.

Os revestimentos com camadas cerâmicas alternando com camadas metálicas podem, além de fazer diminuir a tensão residual dos revestimentos, contribuir para uma melhoria da protecção à corrosão.

Tendo em atenção a utilização agressiva, do ponto de vista químico, que se prevê para os revestimentos estudados neste trabalho, o seu comportamento relativamente à corrosão foi estudada a partir de três tipos de testes: testes electroquímicos, em solução aquosa, à temperatura ambiente; teste "*corrodkote*" [1] numa atmosfera húmida a cerca de 38 °C, com as amostras cobertas pela pasta quimicamente agressiva descrita na secção 1.3.2; teste em atmosfera contendo H_2O/HCl a 350 °C.

Embora o teste "*corrodkote*" e o teste de corrosão em atmosfera contendo H_2O/HCl a 350 °C sejam completamente diferentes, os resultados podem complementar-se. Durante estes testes, os ambientes agressivos contendo os sais corrosivos provenientes das soluções de

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{FeCl}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$, no caso do "*corrodkote*", ou $\text{H}_2\text{O}/\text{HCl}$, no teste a quente, difundem-se através dos poros até à interface metálica, corroendo-a e provocando perda de adesão.

Interessa que os meios corrosivos onde as amostras são testadas possam, de algum modo, ajudar a prever o comportamento dos revestimentos em situação real e que esses meios sejam à partida suficientemente agressivos. O HCl é um agente fortemente corrosivo que pode estar presente no processamento do PVC e por isso é um agente cuja acção nas amostras é predominantemente estudada neste capítulo.

A título comparativo efectuaram-se alguns destes testes de corrosão a amostras com revestimentos de nitreto de titânio e alumínio, uma produzida numa das câmaras de pulverização catódica do Departamento de Física da Universidade do Minho (amostra TiAlN-1) e outra comercial² (amostra TiAlN-2).

O revestimento da amostra TiAlN-1 foi produzido a partir de dois alvos puros, um de titânio, ligado a uma fonte RF, usando uma potência de 700 W, e outro de alumínio, ligado a uma fonte DC, com uma corrente de 0.7 A. A atmosfera de trabalho era constituída por argon e azoto, com uma pressão total de 0.45 Pa. Na atmosfera de trabalho, a percentagem de azoto era de 8.3 %. Este revestimento possui uma intercamada de titânio com cerca de 700 nm de espessura, sendo a espessura da camada cerâmica de 2.6 μm . A razão (TiAl):N é 1:1, sendo a razão Ti:Al igual a 0.27:0.73, relações obtidas por RBS. Deve ser referido que este revestimento foi seleccionado de um conjunto de revestimentos produzidos pela mesma técnica, mas com proporções Ti/Al diferentes, por ter sido o que melhores resultados obteve em termos de resistência à corrosão.

O revestimento da amostra TiAlN-2 foi produzido por pulverização catódica em magnetron não balanceado de campo fechado, usando fontes DC. A razão (TiAl):N é 1:1, sendo a razão Ti:Al igual a 0.73:0.27 (RBS) e a espessura do revestimento é de 1.3 μm .

6.1 – Corrosão em solução aquosa

A corrosão em solução aquosa é uma reacção de superfície que acontece como um processo electroquímico. As medidas electroquímicas são as mais adequadas para estudar a corrosão deste tipo.

² Produzida pela empresa finlandesa Savcor Coatings Oy.

Para estudar a corrosão aquosa das amostras usou-se uma solução de HCl 1M. O ácido clorídrico é um ácido forte e, em solução aquosa, a presença do ião halogeneto Cl^- potencia a ocorrência de corrosão por picada.

Tabela 6. 1 – Dados obtidos a partir dos testes electroquímicos numa solução de HCl (1M).

	i_{corr} [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]	E (i=0) [mV]	E (OCP) [mV]	β_A [mV]	β_C [mV]	Rp [$\text{k}\Omega.\text{cm}^2$]
Substrato	55.0	-385.3	-384.0	46.2	-81.3	0.2
Revestimento Cr	1.0	-304.4	-313.0	35.2	-64.4	6.3
CrN-2	0.8	-297.2	-304.0	28.7	-97.0	10.2
CrN-8	1.7	-276.1	-146.0	142.5	-106.6	8.9
CrN-12	0.8	-294.1	-302.0	18.8	-34.7	4.2
CrN-13	1.1	-303.6	-311.0	33.4	-96.5	6.1
CrN-14	2.0	-301.7	-308.0	50.2	-85.5	8.6
CrN-15	1.5	-295.6	-298.0	39.0	-172.3	4.3
CrN-16	2.6	-281.3	-36.0	151.8	-239.6	8.5
CrN-17	1.5	-333.8	-321.0	33.1	-89.9	4.7
CrN-18	1.9	-284.2	-42.0	86.5	-172.5	8.1
CrN-19	1.1	-263.1	-252.0	128.1	-159.5	12.2
CrN-20	1.7	-313.7	-301.0	29.5	-97.4	4.1
CrN-22	1.4	-289.3	-298.0	27.4	-95.1	5.1
CrN-23 (baça)	3.5	-406.4	-94.0	27.1	-51.6	1.9
CrN-23 (brilhante)	0.4	184.9	222.0	26.1	-91.4	11.4
CrN-24	1.5	-270.3	-275.0	115.4	-186.9	10.6
CrN-25	---	---	-100.0	---	---	---
G/CrN-2	0.3	-289.8	-284.0	18.4	-37.6	13.4
G/CrN-6	0.6	-286.4	-270.0	44.3	-112.5	18.0
G/CrN-7	5.4	-210.4	59.0	78.4	-60.5	1.6
G/CrN-8	0.7	-207.1	29.0	13.8	-20.9	6.0
TiCrN-11	13.2	-416.8	-352.0	35.9	-30.6	0.3
TiCrN-12	0.7	-279.0	-298.0	33.4	-44.5	8.1
TiCrN-13	0.1	129.5	106.0	25.5	-40.6	35.4
TiCrN-14	0.03	258.3	-233.0	62.1	-55.1	1760.0
Ti-4	1.1	-351.6	-280.0	80.2	-80.7	11.2
TiCrN-16	0.5	-221.2	-280.0	65.2	-46.3	18.1
TiCrN-17	0.4	29.4	-50.0	38.4	-43.2	16.0
TiCrN-18	0.2	-212.8	21.0	4.6	3.2	2.3
TiCrN-19	0.7	-215.0	152.0	6.9	-6.9	1.1
TiCrN-20	0.8	-221.7	-67.0	10.1	-11.6	2.0
TiAlN-1	0.7	-270.3	-268.0	175.4	-232	24.4
TiAlN-2	0.7	-262.7	343.0	183.3	-63.2	12.0

Efectuaram-se os testes electroquímicos descritos na secção 1.3.1: medição de potencial em circuito aberto (OCP), polarização potenciodinâmica e resistência de polarização. A medição OCP pode indicar-nos o potencial em equilíbrio da amostra, no meio em que está inserida, se há formação de filmes passivos na superfície sujeita a teste. Pode também dar-nos indicações se há ou não penetração por parte da solução através do revestimento e portanto da presença de defeitos [2]. O teste de polarização potenciodinâmica fornece informação sobre o comportamento do sistema em estudo perante determinado meio.

A resistência de polarização não foi medida isoladamente. Aproveitaram-se os dados das medidas potenciodinâmicas para calcular a resistência de polarização.

A tabela 6.1 resume os resultados obtidos a partir dos testes electroquímicos das diferentes amostras testadas. A discussão mais detalhada dos resultados é feita nas secções 6.1.1 e 6.1.2.

6.1.1 - Medição de Potencial em Circuito Aberto

6.1.1.1 – Revestimentos de nitreto de crómio

Efectuaram-se medidas de potencial em circuito aberto ao aço (substrato), ao aço revestido com um filme de crómio (correspondente à intercâmara de todas as amostras com revestimentos homogêneos de nitreto de crómio) e aos revestimentos monolíticos e multicamada.

A figura 6.2 mostra que o substrato de aço inoxidável AISI 316 apresenta o comportamento menos nobre. O seu potencial aumenta ligeiramente até estabilizar a cerca de -360 mV. A amostra revestida com crómio é mais nobre e estabiliza o potencial a cerca de -310 mV.

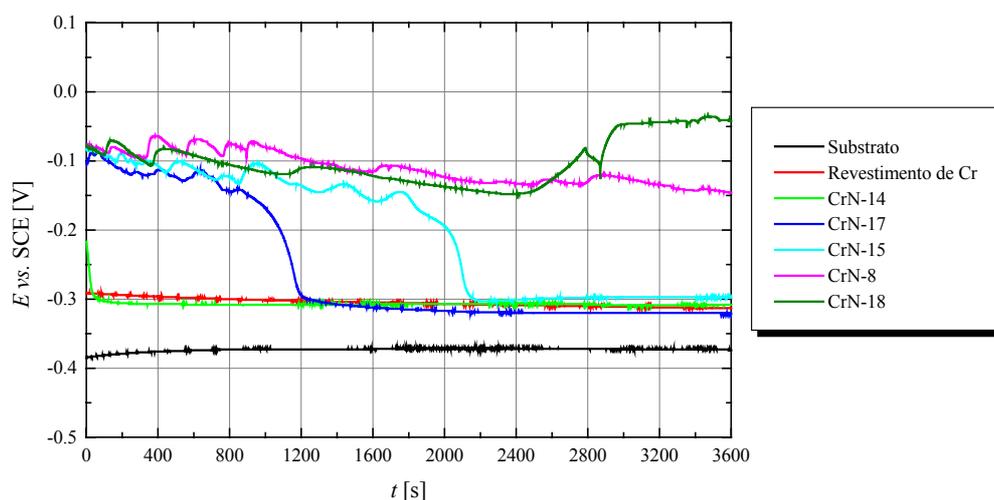


Figura 6.2 – Curvas de potencial em circuito aberto para algumas amostras com revestimentos monolíticos de nitreto de crómio numa solução de HCl (1M).

Na figura não se encontram as curvas OPC de todas as amostras com revestimentos monolíticos de nitreto de cromo, no entanto os exemplos apresentados correspondem a três comportamentos típicos que podemos classificar do seguinte modo:

(i) amostras em que o potencial livre atinge, de forma abrupta, o potencial da amostra revestida com cromo. Nalgumas destas amostras este comportamento verifica-se imediatamente após o início do teste como é o caso das amostras CrN-14, CrN-2, CrN-13, CrN-22 e CrN-24. Noutras amostras aquele comportamento acontece numa fase posterior antes do fim do teste. As amostras CrN-15, CrN-17, CrN-20, G/CrN-2 e G/CrN-6 também têm este comportamento;

(ii) amostras em que o valor do potencial parece vir a ser atingido de uma forma bastante mais lenta, mas não é atingido antes do final do teste (CrN-8, CrN-12, CrN-19, CrN-23 (zona baça), CrN-25);

(iii) amostras que parecem manter o potencial ao longo da experiência ou formar um filme passivo de potencial maior que o potencial do início da experiência (CrN-18, CrN-16, CrN-23 (zona brilhante), G/CrN-7 e G/CrN-8).

Este comportamento da variação do potencial com o tempo depende dos defeitos do tipo poros que as amostras possuem. A quantidade de poros deve diminuir desde os revestimentos com comportamento de tipo (i) até aqueles que apresentam comportamento (ii). Provavelmente os revestimentos de tipo (iii) não apresentam porosidade aberta, formando-se um filme passivo. No entanto não se pode relacionar directamente este comportamento com a área percentual de defeitos apresentada no capítulo 3, uma vez que os defeitos contabilizados não correspondem somente a poros. Em todas as amostras analisadas, a maior parte dos defeitos contabilizados são grânulos. Os resultados apresentados no capítulo 3 acerca da quantidade e área dos defeitos e os resultados dos testes OCP apresentados neste capítulo, não são facilmente relacionáveis. Mesmo colocando a hipótese da fronteira dos grânulos ser uma via preferencial de penetração da solução através do revestimento, os resultados não permitem confirmá-la.

No capítulo anterior sugeriu-se que revestimentos mais densos podem apresentar porosidade aberta, portanto mais nociva do ponto de vista da corrosão. A figura 6.3, mostra a variação da densidade média dos revestimentos com o tipo de comportamento no teste OCP. Verifica-se que as amostras que apresentaram pior comportamento, no sentido que o potencial livre atingiu rapidamente o valor do potencial da intercâmara de cromo, possuem uma

densidade média mais elevada que aqueles em que a penetração é mais difícil ou não acontece. Os revestimentos menos densos podem ter uma quantidade mais elevada de material amorfo de menor densidade.

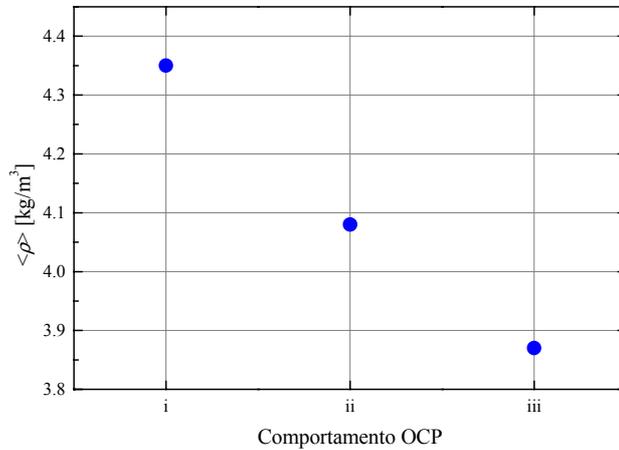


Figura 6.3 – Relação entre a densidade média dos revestimentos e o tipo de comportamento nos testes OCP.

Foi possível para a amostra CrN-23 efectuar os testes electroquímicos numa zona baça e numa zona brilhante. O comportamento do teste OCP é bastante diferente. Enquanto na zona baça da amostra o potencial foi decrescendo regularmente, mas sem atingir o potencial da intercâmara de crómio durante a duração do teste, o revestimento brilhante parece ter dado origem a um filme passivo que periodicamente quebra para de imediato voltar a passivar (ver figura 6.4).

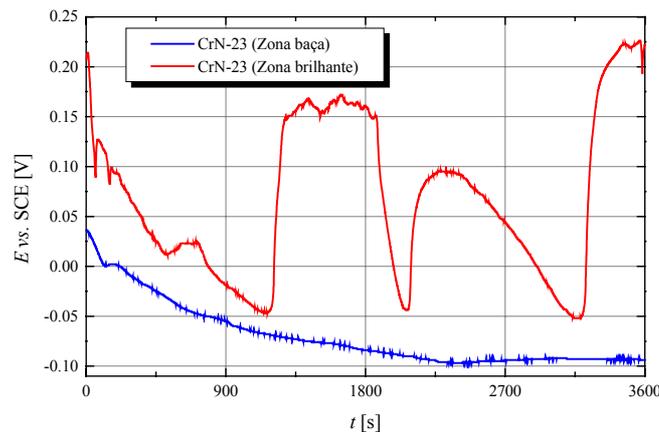


Figura 6.4 – Curvas OCP da amostra CrN-23, a partir de ensaios efectuados numa solução de HCl (1M), em zona baça e zona brilhante do revestimento.

6.1.1.2 – Revestimentos Multicamada

Neste tipo de revestimentos cada tipo de monocamada tem o seu comportamento típico. As amostras com revestimentos simples de nitreto de cromo apresentam um comportamento do tipo (i) (ii) ou (iii), (ver curvas OCP da figura 6.5), tal como é descrito na secção 6.1.1.1. A amostra revestida a titânio apresenta um comportamento estável ao longo do teste.

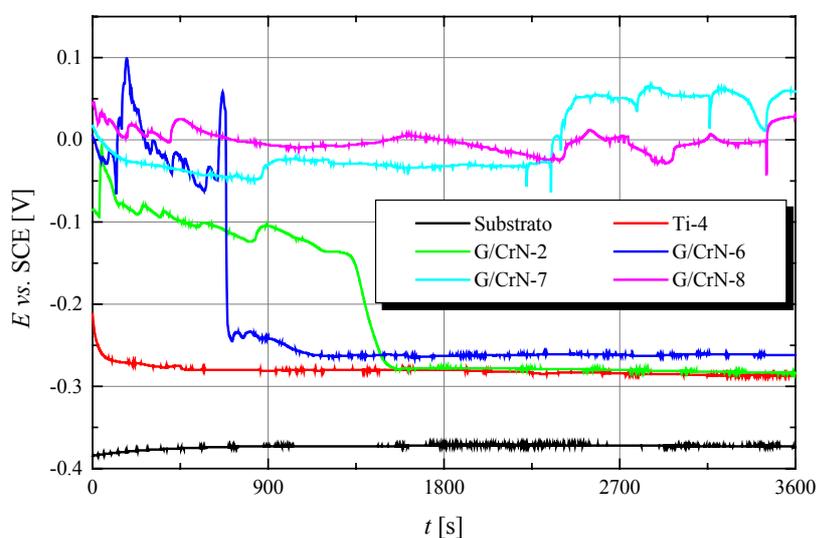


Figura 6.5 – Curvas de potencial em circuito aberto para algumas amostras com revestimentos monolíticos de nitreto de cromo e titânio, das séries DC, numa solução de HCl (1M).

Relativamente aos revestimentos multicamada, apresentam geralmente um comportamento mais nobre que o substrato ou que os revestimentos monolíticos. Para a maior parte das amostras acontece estabilização do potencial livre entre cerca de -60 mV e 15 mV (ver curvas OCP da figura 6.6). As amostras TiCrN-13 e TiCrN-19 evidenciam a formação de um filme passivo (comportamento tipo (iii)). As amostras TiCrN-11 e TiCrN-16 tiveram um desempenho fraco relativamente aos outros revestimentos multicamada. Após os testes de corrosão verificou-se que o revestimento tinha sido completamente removido, no primeiro caso ou evidenciavam grandes picadas, no segundo. Essa é a razão do potencial de tornar mais negativo com o decorrer do tempo, atingindo no caso da amostra TiCrN-11, ou

quase atingindo, no caso da amostra TiCrN-16, o potencial do substrato. Esta ocorrência pode dever-se à existência de poros que, mesmo com as diversas camadas que constituem o filme, permitiram que a solução corrosiva penetrasse até ao substrato e provocasse remoção do revestimento.

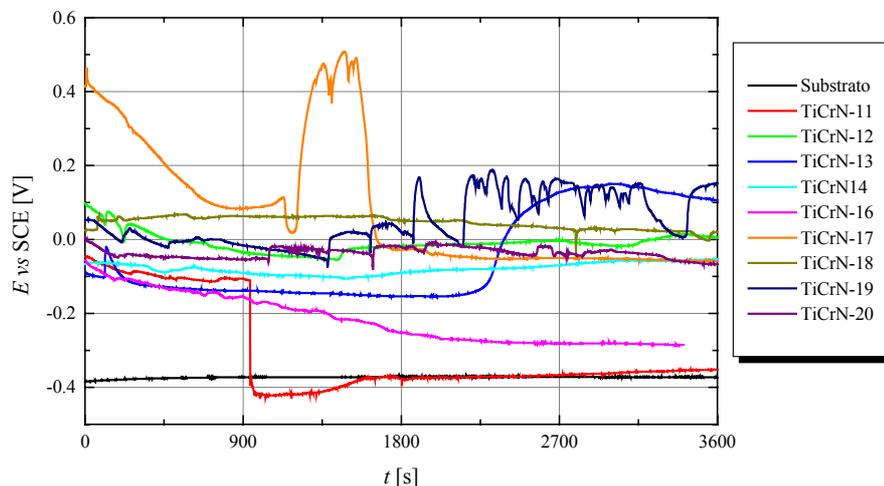


Figura 6.6 – Curvas de potencial em circuito aberto para as amostras com revestimentos multicamada e alguns revestimentos monolíticos de nitreto de cromo e titânio, numa solução de HCl (1M).

Os revestimentos multicamada apresentaram um comportamento mais estável que os revestimentos simples de nitreto de cromo. Este comportamento não parece depender da espessuras das monocamadas. Há os casos dos revestimentos TiCrN-11 e TiCrN-16 em que os revestimentos tiveram fraco desempenho, mas isso pode dever-se a alguma razão desconhecida durante a deposição que tenha provocado condições que não permitiram que o comportamento destes revestimentos fosse semelhante ao dos restantes.

6.1.1.3 – Revestimentos de nitreto de titânio e alumínio

Os revestimentos de nitreto de titânio e alumínio mostraram comportamentos diferentes (ver figura 6.7). A amostra TiAlN-1 parece mostrar penetração da solução de HCl até à intercamada, tendo um comportamento do tipo (i), enquanto a amostra comercial (TiAlN-2) parece mostrar uma tendência de formação de filme passivo que, enquanto o teste decorre sofre inúmeras perfurações de barreira, mas que tornam a passivar de imediato.

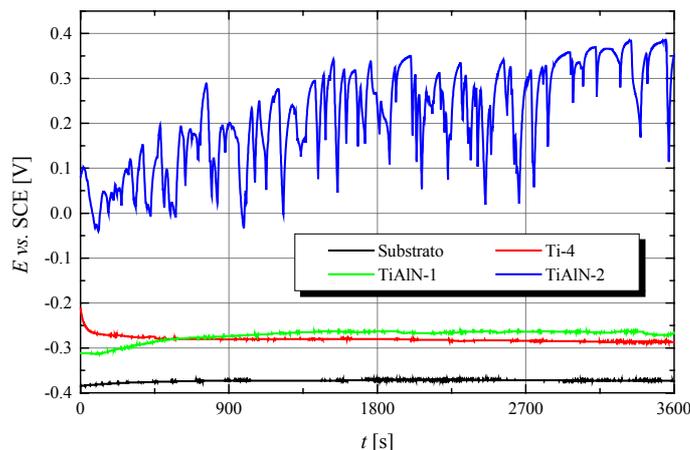


Figura 6.7 – Curvas de potencial em circuito aberto para as amostras com revestimentos de nitreto de titânio e alumínio, numa solução de HCl (1M).

6.1.2 – Polarização Potenciodinâmica

6.1.2.1 – Revestimentos de nitreto de cromo

Na figura 6.8, podemos verificar alguns comportamentos típicos de amostras com revestimentos homogêneos e também do substrato. Verifica-se que as densidades de corrente nas amostras revestidas com o metal cromo, depositado por pulverização catódica (metal usado na intercamada) e com os revestimentos de nitreto de cromo, podem ser mais de duas ordens de grandeza menores que as densidades de corrente do substrato. Há no entanto amostras que apresentaram um comportamento muito mau. A amostra CrN-23, em zona baixa, apresenta densidades de corrente anódicas semelhantes às do substrato, como se pode ver na figura 6.8. Nos revestimentos que tiveram um comportamento semelhante a este, verificou-se que, após o teste de corrosão, todo o revestimento tinha sido removido. Este comportamento pode dever-se à presença de poros que permitam penetração da solução através do revestimento e se inicie o processo de corrosão do substrato. De um modo geral os revestimentos monolíticos de nitreto de cromo apresentam curvas de polarização potenciodinâmica muito semelhantes às da amostra CrN-8 da figura 6.9. Para estes revestimentos, os mecanismos de corrosão em solução aquosa de HCl são semelhantes.

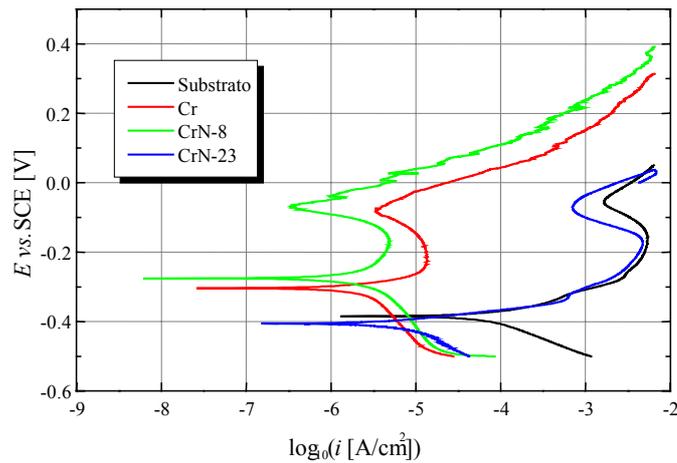


Figura 6.8 – Curvas de polarização potenciodinâmica de amostras com revestimentos monolíticos de nitreto crômio, numa solução de HCl (1M).

Os melhores valores de densidades de corrente de corrosão foram inferiores a $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (ver figura 6.9).

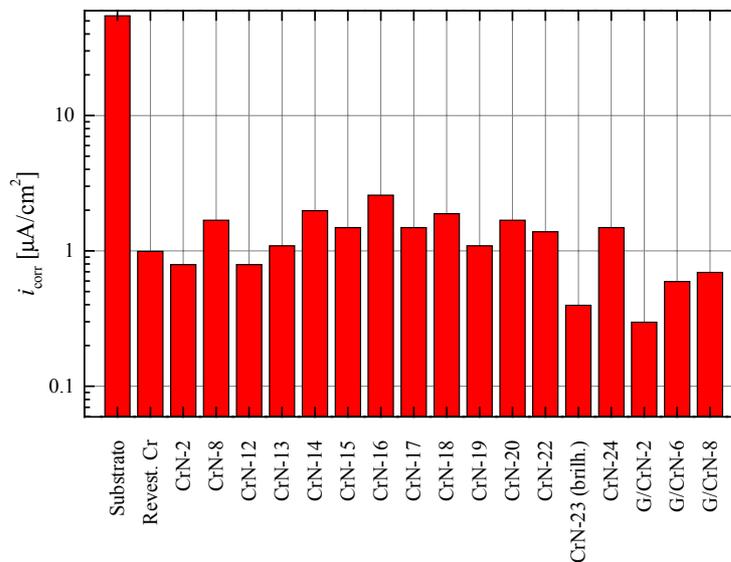
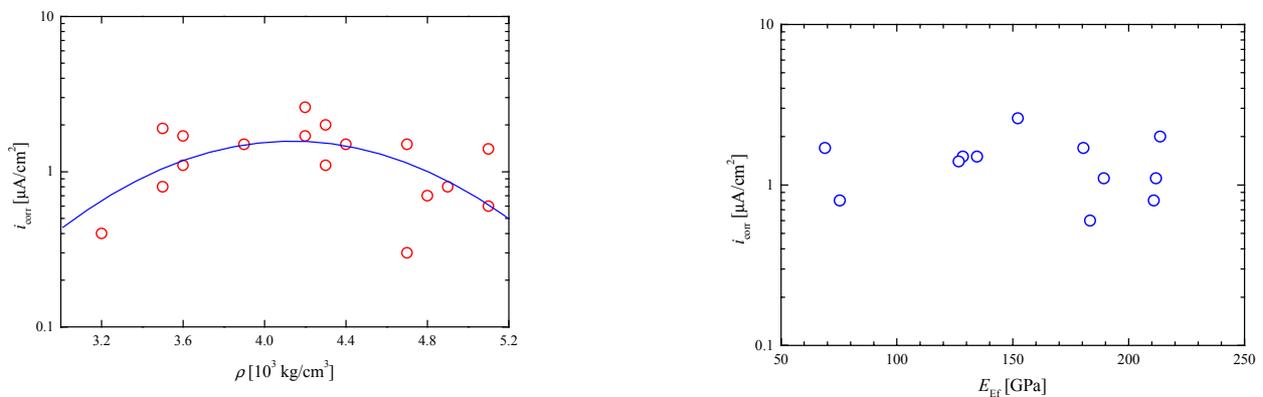


Figura 6.9 – Densidades de corrente de corrosão de amostras com revestimentos monolíticos de nitreto crômio, numa solução de HCl (1M).

O número de revestimentos de nitreto de crómio produzidos com utilização de uma fonte DC foram em menor número que os da série RF. Mas de um modo geral, os revestimentos da série DC apresentam densidades de corrente de corrosão semelhantes às dos melhores resultados obtidos com os revestimentos da série RF. O substrato apresenta cerca de $55 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Relacionando a densidade e o módulo de Young efectivo dos revestimentos de nitreto de crómio com as densidades de corrente de corrosão (ver fig.6.10), verifica-se que há menores correntes de corrosão para os revestimentos com menor e maior densidade ou módulo de Young efectivo. Os casos de revestimentos com valores de densidade ou módulo de elasticidade intermédia apresentam densidades de corrente de corrosão superiores. Esta verificação parece confirmar que no caso dos revestimentos de nitreto de crómio as densidades de corrente de corrosão poderão ser inferiores a $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, quando os revestimentos não apresentam porosidade aberta. Se há porosidade aberta as correntes poderão ter tendência a aumentar, porque nesse caso está-se a contribuir com a corrosão do substrato.



(a)

(b)

Figura 6.10 - (a) Variação da densidade de corrente de corrosão com a densidade dos revestimentos monolíticos de nitreto de crómio; (b) Variação da densidade de corrente de corrosão com o módulo de Young efectivo de revestimentos monolíticos de nitreto de crómio.

O comportamento da amostra CrN-23 em zona baixa parece mostrar que o revestimento é rapidamente removido, apresentando densidades de corrente elevadas (figura 6.11). Apesar da densidade de corrente de corrosão ser quase 16 vezes menor que a do substrato, na parte anódica do varrimento as densidades de corrente são idênticas às do

substrato, como se pode ver pela figura 6.8. No final do teste confirmou-se que o revestimento tinha sido completamente removido. A zona brilhante do revestimento de CrN-23 mostrou uma densidade de corrente de corrosão cerca de 10 vezes menor que a da zona baça, e em todo o varrimento anódico as densidades de corrente são cerca de duas ordens de grandezas menores (figura 6.11). A forma da curva de polarização potenciodinâmica da zona brilhante do revestimento CrN-23 parece mostrar a criação de um filme passivo que com o aumento da diferença de potencial mostra algumas “perfurações” dessa camada, mas que fecha até que se atinge o potencial crítico.

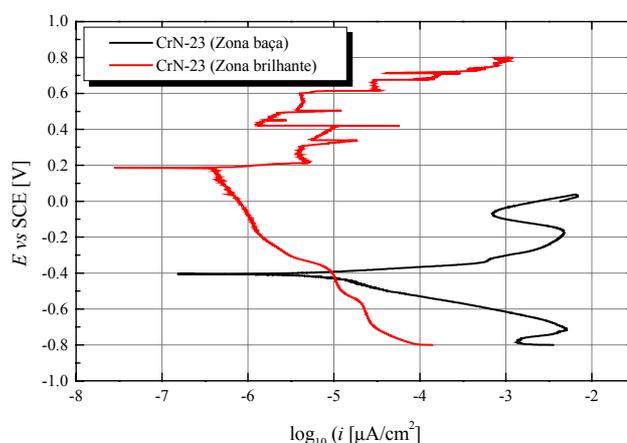


Figura 6.11 – Curvas de polarização potenciodinâmica da amostra CrN-23 em zona brilhante e em zona baça do revestimento, numa solução de HCl (1M).

6.1.2.2 – Revestimentos multicamada

As curvas resultantes dos testes de polarização potenciodinâmica estão representados na figura 6.12. O comportamento da amostra com revestimento homogêneo de titânio é semelhante ao de cromo da figura 6.8.

As amostras com revestimento multicamada apresentam densidades de corrente uma ou duas ordens de grandeza menores que os revestimentos simples durante praticamente todo o varrimento de potencial. Algumas amostras tiveram um desempenho fraco (TiCrN-11), mas que deve ser considerado uma exceção. Esse comportamento pode ser justificado por defeitos originários no processo de deposição. De qualquer modo esses defeitos parecem ser menos frequentes que nos revestimentos simples.

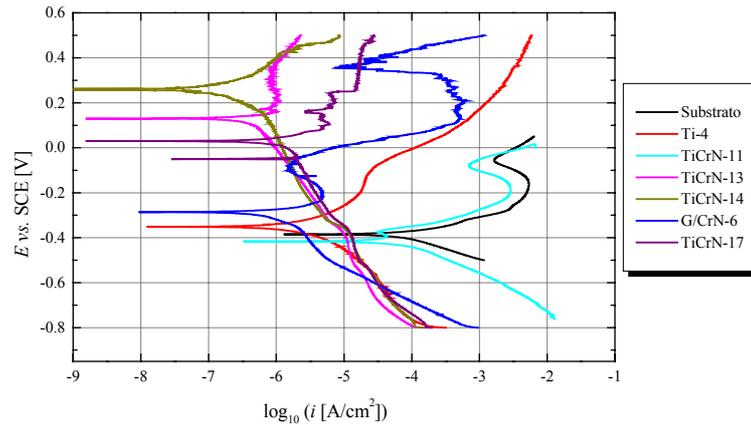


Figura 6.12 – Curvas de polarização potenciodinâmica de revestimentos multicamada, numa solução de HCl (1M).

Os melhores resultados em termos de densidades de corrente de corrosão são uma ordem de grandeza menores que os melhores resultados de revestimentos simples.

6.1.2.3 – Revestimentos de nitreto de titânio e alumínio

As amostras de nitreto de titânio e alumínio mostram densidades de corrente de corrosão muito semelhantes.

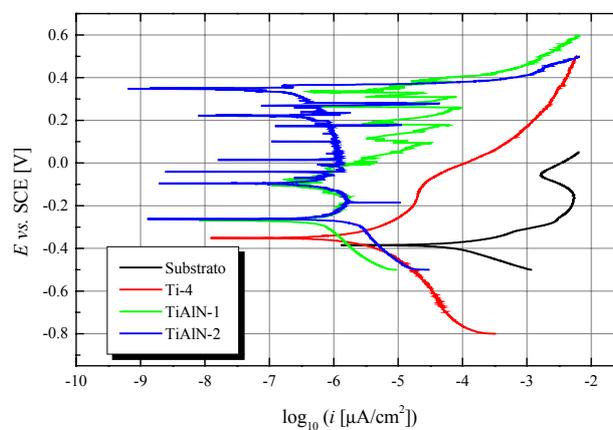


Figura 6.13 – Curvas de polarização potenciodinâmica de revestimentos de nitreto de titânio e alumínio, numa solução de HCl (1M).

Ao longo do varrimento de potencial na zona anódica, as densidades de corrente são cerca de quatro ordens de grandeza inferiores à do substrato e entre uma e três ordens de grandeza menores que a da amostra revestida com titânio. O revestimento TiAlN-2 apresenta um patamar de passivação mais alargado que a amostra TiAlN-1, sendo a densidade de corrente crítica encontrada só a 400 mV (figura 6.13).

6.2 – Teste "*Corrodkote*"

Este teste foi efectuado nas condições descritas na secção 1.2.10. Tal como foi referido anteriormente, no caso de haver poros, os sais presentes na pasta que cobre os revestimentos difundem-se através deles e reagem com a interface metálica. Nestes casos observam-se, à vista desarmada, grandes defeitos. No caso de fortes tensões intrínsecas, aparecem fracturas visíveis também a olho nu.

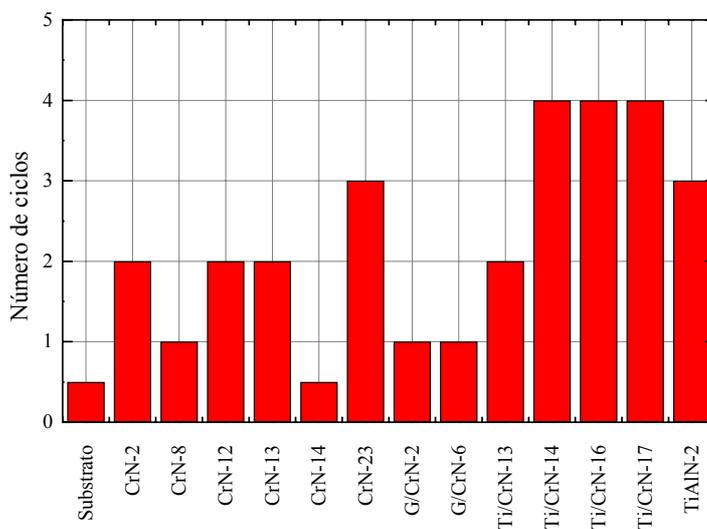


Figura 6.14 - Número de ciclos de 16 horas de teste "*corrodkote*" suportado pelas amostras.

Na figura 6.14 apresentam-se o número de ciclos que algumas amostras aguentaram antes de serem detectadas falhas. O comportamento dos revestimentos multicamada é significativamente melhor que o comportamento dos revestimento simples. Estes resultados podem mostrar que os revestimentos multicamadas não apresentam defeitos ou poros que

atravessem toda a espessura do revestimento, ou, se existir uma via para que as sais corrosivos cheguem ao substrato, essa via é bastante mais difícil³.

Quer o substrato quer a amostra CrN-14 apresentaram defeitos ao fim do primeiro ciclo. A figura mostra também, a título de comparação, o resultado obtido com o revestimento comercial de nitreto de titânio e alumínio (TiAlN-2), depositado num substrato do mesmo aço que os revestimentos baseados no nitreto de cromo. O seu comportamento pode considerar-se razoável. Aguentou o mesmo número de ciclos que uma das amostras de nitreto de cromo, mas não resistiu tanto como os melhores revestimento multicamada.

6.3 – Corrosão a temperatura elevada em atmosfera contendo cloreto

O mecanismo de corrosão decorrente deste teste é estudado por duas perspectivas. A composição das amostras é verificada antes e após um ciclo de corrosão por XPS e RBS. Como o XPS permite obter informação acerca das ligações químicas dos elementos constituintes, pode obter-se informação acerca das reacções químicas ocorridas durante o teste. A segunda perspectiva baseia-se simplesmente em efectuar o número de ciclos necessários até se verificar macroscopicamente que o revestimento esteja danificado.

6.3.1 – Processos químicos na superfície dos revestimentos

6.3.1.1 – Revestimentos baseados no nitreto de cromo

Já foi referido no capítulo 1 que os revestimentos monolíticos são estequiométricos (Cr:N 1:1) ou ligeiramente sub-estequiométricos relativamente ao azoto. A composição destes revestimentos de nitreto de cromo obtida por RBS, não mostram a existência de carbono, oxigénio ou outras impurezas antes e após as experiências de corrosão realizadas a temperatura elevada. Isto significa que a quantidade de impurezas está abaixo dos 2 % até cerca de uma profundidade de 1 μm . Significa também que os danos causados por estes testes devem ser essencialmente superficiais. Como se detectam diferenças de coloração, a composição superficial dos revestimentos deve ter-se alterado, no entanto o RBS não

³ O mercado americano exige que os revestimentos decorativos resistam dois ciclos do teste "corrodkote"

consegue distinguir diferença na composição do filme após os testes de corrosão. Uma técnica mais adequada para determinar o que acontece ao nível da superfície é o XPS.

As medidas por XPS só analisam até uma profundidade entre 5 e 10 nm. Nesta região a composição varia significativamente quando comparada ao revestimento no seu todo, tal como analisado por RBS. Em todas as amostras, antes do teste de corrosão, é detectada uma quantidade significativa de oxigénio na superfície (entre 20 e 40 %). Esta quantidade é atribuída a reacções na superfície entre o oxigénio e o revestimento de nitreto, levando à formação de óxidos metálicos.

A figura 6.15 mostra a diferença na composição da superfície, antes e após os testes de corrosão a quente, a partir dos dados obtidos por XPS. Esta figura mostra que, a nível elemental, acontece uma perda acentuada de azoto e um enriquecimento substancial em oxigénio.

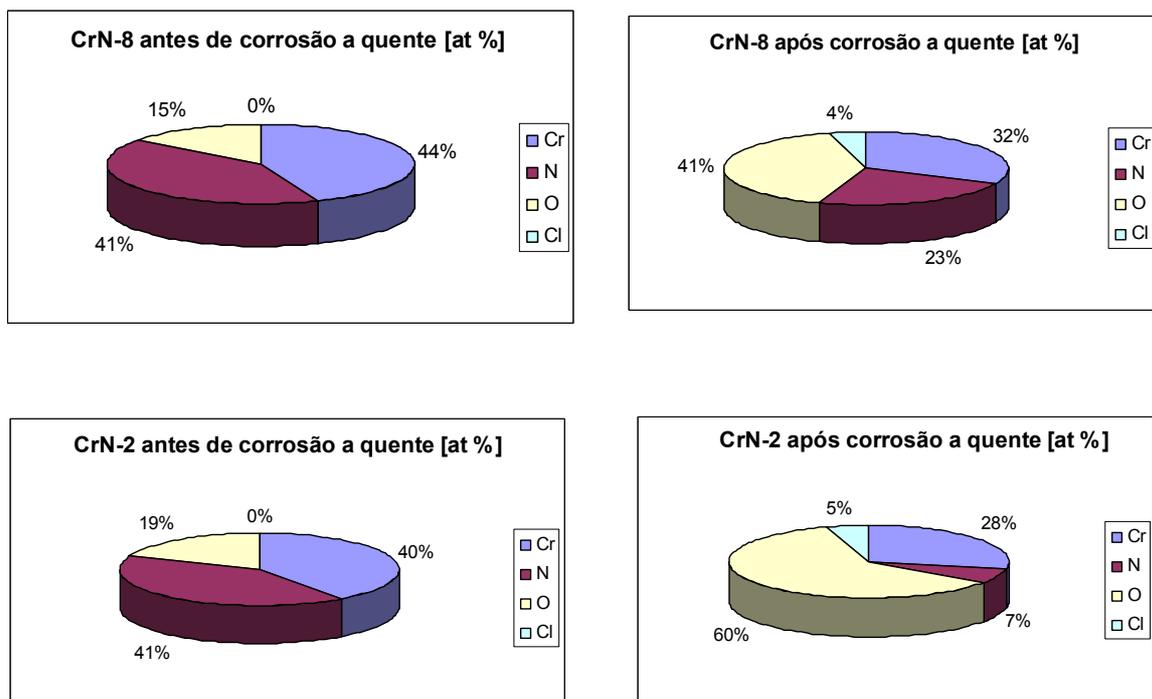


Figura 6.15 - Composição da superfície dos revestimento CrN-2 e CrN-8 antes e após do teste de corrosão a quente, obtida por XPS.

Uma análise detalhada do espectro XPS do oxigénio, azoto e crómio é mostrado na figura 6.16. A desconvolução dos picos pelo método de Sherwood mostra a presença de diferentes estados de ligação para estes elementos. Na tabela 6.2 identificam-se os picos

obtidos da desconvolução dos espectros, por confronto com os valores de energia de ligação obtidos da literatura.

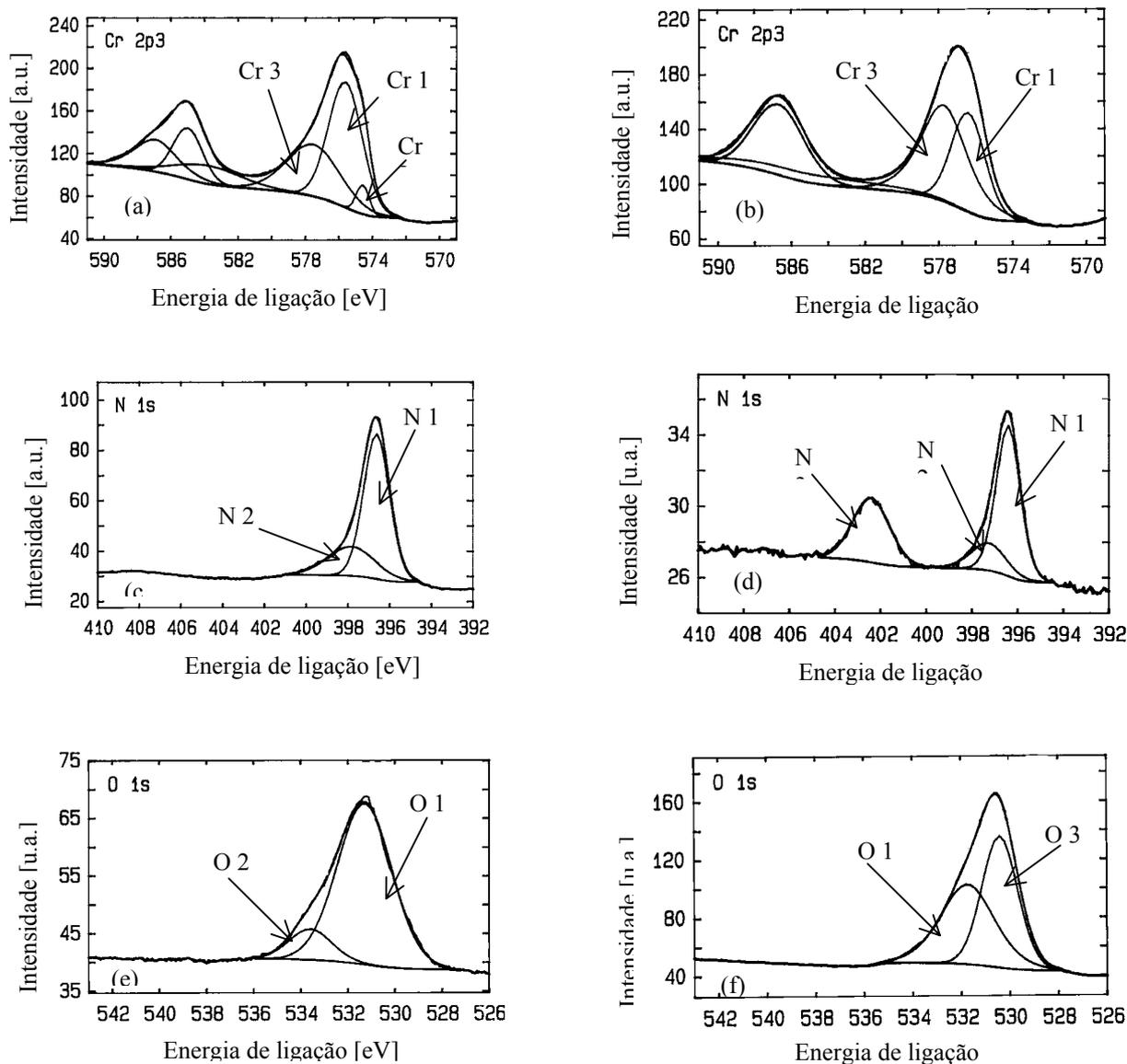


Figura 6.16 – Espectros XPS e ajustes com gaussianas/lorentzianas aos picos de: Cr - (a) antes e (b) após; N - (c) antes e (d) após; O - (e) antes e (f) após, os testes de corrosão a quente.

Relativamente à análise das amostras antes da experiência de corrosão a temperatura elevada, o espectro Cr 2p_{3/2}, ilustrado na figura 6.16(a), mostra a contribuição de três picos. Além do pico associado ao CrN (Cr 1), centrado a 575.7 eV, aparece um pico atribuído ao crómio metálico (Cr 2) a 574.6 eV, mas é também detectada uma forma oxidada de crómio

(Cr 3), provavelmente hidróxido de crómio $\text{Cr}(\text{OH})_3$, a 577.5 eV. A formação do hidróxido de crómio é típica para a oxidação a baixa temperatura do crómio numa atmosfera com humidade.

Tabela 6. 2 – Valores das energias de ligação de cada um dos picos dos espectros XPS da figura 6.15 e identificação com o tipo de substância a partir dos valores obtidos da literatura.

Identificação do pico	Substância	Energia de ligação experimental [eV]	Energia de ligação literatura [eV]	Referência
Cr 1	CrN	575.7	575.8	[3]
Cr 2	Cr met	574.6	574.3	[4]
Cr 3	$\text{Cr}(\text{OH})_3$	577.5	577.3	[5]
Cr 4	CrO_3	578.6	578.1-579.8	[14-19]
N 1	CrN	396.6	396.7	[3]
N 2	Cr_2N	397.5	397.4	[10]
N 3	N_2	402.4	402.5	[22]
O 1	$\text{Cr}(\text{OH})_3$	531.3	530.8-531.7	[6-8]
O 2	H_2O	533.3	533.1	[9]
O 3	Cr_2O_3 CrO_3	530.4	529.8-530.8 529.7-530.8	[6-9,23-28] [7,8,29]

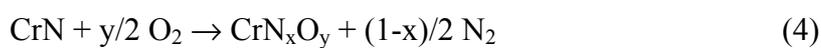
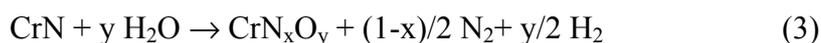
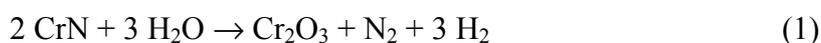
Uma confirmação destes pressupostos aparece quando se analisa o sinal do oxigénio do espectro XPS (O 1s) na figura 6.16(e). A presença do hidróxido é indicada pelo pico O 1 a 531.3 eV. Aparece também cerca de 2% de água (O 2) a 533.3 eV.

O pico de azoto consegue também ser descrito como a sobreposição de 2 picos, de intensidade diferente, centrados a 396.6 eV (N 1) e 397.5 eV (N 2), atribuídos aos dois nitretos de crómio, CrN e Cr_2N respectivamente (ver figura 6.16(c)). Existe uma clara predominância da fase CrN. Como a fase Cr_2N não foi detectada por XRD, nem nenhum excesso significativo de crómio foi detectado por RBS, a presença de Cr_2N (menos de 10 %) pode ser somente um fenómeno superficial. Deve ser referido que é difícil distinguir estes dois nitretos a partir da desconvolução dos picos XPS do Cr $2p_{3/2}$, pois os valores da sua energia de ligação são demasiado próximos ($\Delta E \approx 0.3$ eV).

O teste de corrosão a temperatura elevada não remove os produtos de corrosão da superfície da amostra e consequentemente podem ser identificados por XPS. Durante a experiência o revestimento é atacado pela atmosfera ácida e a superfície evidencia uma forte perda de azoto e enriquecimento em oxigénio. Detecta-se também menos de 5 % de cloro (figura 6.14).

Após o teste de corrosão a desconvolução dos picos Cr 2p, N 1s e O 1s do espectro XPS mostra, nas figuras 6.16(b)(d) e (f), a contribuição de dois ou três picos para cada um dos elementos detectados, em consequência de diferentes tipos de ligação química. Detecta-se também a presença dos picos Cl 2p.

O teste de corrosão a temperatura elevada causa um desvio do pico Cr 2p_{3/2}, para energias de ligação mais elevadas. Este efeito pode dever-se à substituição do azoto pelo oxigénio na superfície do revestimento, aumentando a concentração de hidróxido de crómio, óxido de crómio (III) - Cr₂O₃ – ou óxido de crómio (VI) - CrO₃ - mas também de uma forma mista contendo oxigénio e azoto em proporções diversas (oxinitreto de crómio CrN_xO_y). De um modo geral a 350 °C algum nitreto de crómio é transformado em óxido de crómio (III) ou/e oxinitreto de crómio. O crómio metálico praticamente desaparece após o tratamento a 350 °C, formando-se provavelmente óxido de crómio. As transformações ocorridas na superfície dos revestimentos pode ser traduzida nas equações químicas seguintes [11]:



A temperatura elevada o crómio reage facilmente com o HCl formando-se CrCl₂ [12]. Contudo a espectroscopia XPS não detectou a presença deste composto nem a de qualquer composto com a ligação Cr-Cl. A energia de ligação no cloreto de crómio (III) é 577.8 eV [13]. O espectro da amostra CrN-23, após o teste de corrosão apresenta um pico do crómio apresenta um pico (Cr 4) a 578.6 eV e corresponde à forma oxidada do crómio Cr (VI), provavelmente CrO₃. Nas outras amostras a desconvolução dos espectros não tinha originado este pico a energia de ligação tão elevada. A diferença de energias livres de Gibbs padrão de formação de Cr (III) e Cr (IV) é pequena (-569 kJ/mol para o Cr₂O₃ e -589.9 kJ/mol para CrO₃ [21]). Aparentemente nesta amostra CrN-23 a formação do Cr (VI) é favorecida.

O espectro XPS das amostras para o elemento azoto, mostra o aparecimento de um novo pico após a experiência de corrosão a temperatura elevada. Este pico está centrado a cerca de 402.4 eV (N 3 na figura 6.16(d)). Esta energia de ligação é atribuída ao azoto molecular.

A água que existia inicialmente, adsorvida à superfície, desaparece após o teste de corrosão. Parte desta água reage provavelmente com o crómio e o nitreto de crómio. Um novo pico de oxigénio surge a 530.4 eV (O 3) que pode ser de novo atribuído ao óxido de crómio (III) ou óxido de crómio (VI).

6.3.1.2 – Revestimentos de nitreto de titânio e alumínio

Em todas as amostras, antes do teste de corrosão, é detectada uma quantidade significativa de oxigénio na superfície (entre 20 e 40 %). Esta quantidade de oxigénio é atribuída a reacções na superfície entre o oxigénio e o revestimento de nitreto, levando à formação de óxidos metálicos. Na figura 6.17 mostra-se a diferença na composição da superfície, antes e após os testes de corrosão a quente, a partir dos dados obtidos por XPS. Esta figura mostra que, a nível elementar, acontece uma perda acentuada de azoto e um enriquecimento substancial em oxigénio.

Uma análise detalhada do espectro XPS do azoto, titânio e alumínio é mostrado nas figuras 6.18 e 6.19. A desconvolução dos picos mostra a presença de diferentes estados de ligação para estes elementos.

As amostras de nitreto de titânio e alumínio antes do teste de corrosão a quente mostram a contribuição de dois picos de Ti 2p_{3/2}: um associado ao nitreto de titânio (Ti 1), centrado a 455.3 eV e o outro (Ti 2), centrado a 457.3 eV e pode ser associado a um óxido de titânio, tal como Ti₂O₃ ou a um oxinitreto de titânio [14,32]. O pico do alumínio Al 2p pode também ser desconvoluído em dois picos: a 73.9 eV, (Al 1) associado ao nitreto de alumínio e Al₂O₃; ou Al(OH)₃. Os óxidos de titânio e de alumínio contribuem somente com cerca de 10% da intensidade total dos picos de Ti e Al, respectivamente. Devido a esta razão o óxido de alumínio está abaixo do limite de detecção na amostra mais rica em titânio (amostra TiAlN-2) e o mesmo se passa relativamente ao óxido de titânio na amostra rica em alumínio (amostra TiAlN-1), razão pela qual o pico de óxido de alumínio não está representado na figura 6.19(a). O espectro do N 1s mostra a contribuição de dois picos associados ao TiN (N 4), a 397.0 eV, e AlN (N 5), a 397.6 eV.

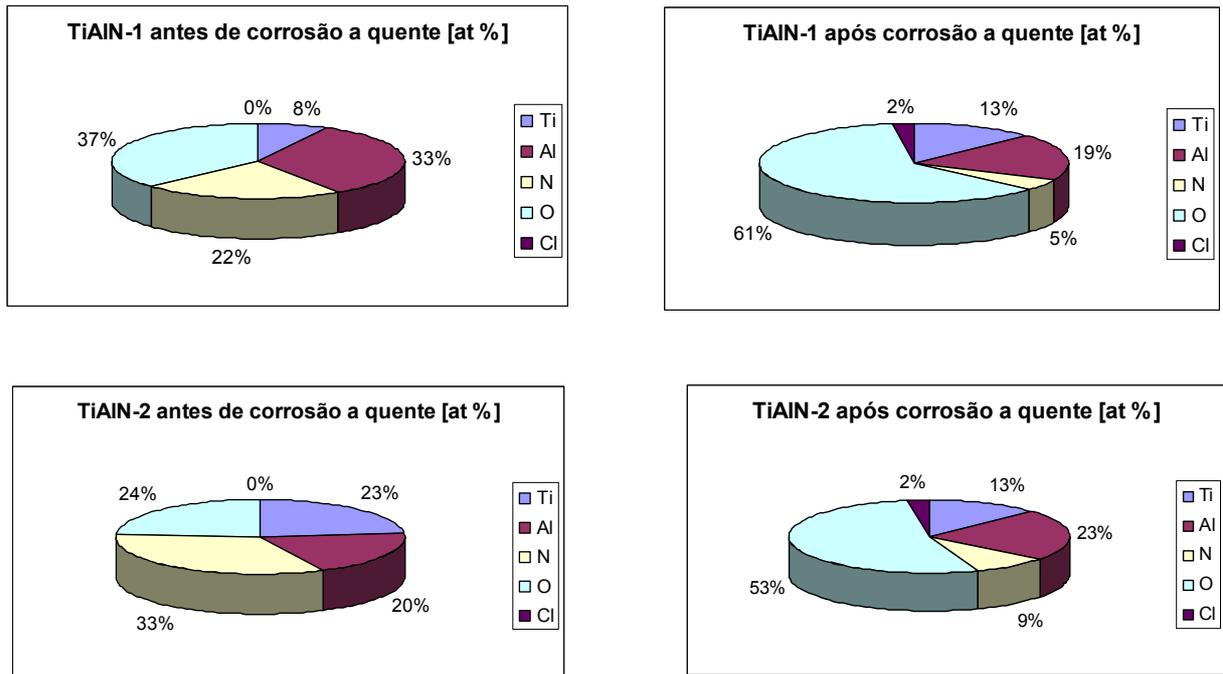


Figura 6.17 - Composição da superfície dos revestimento TiAlN-1 e TiAlN-2 antes e após do teste de corrosão a quente, obtida por XPS.

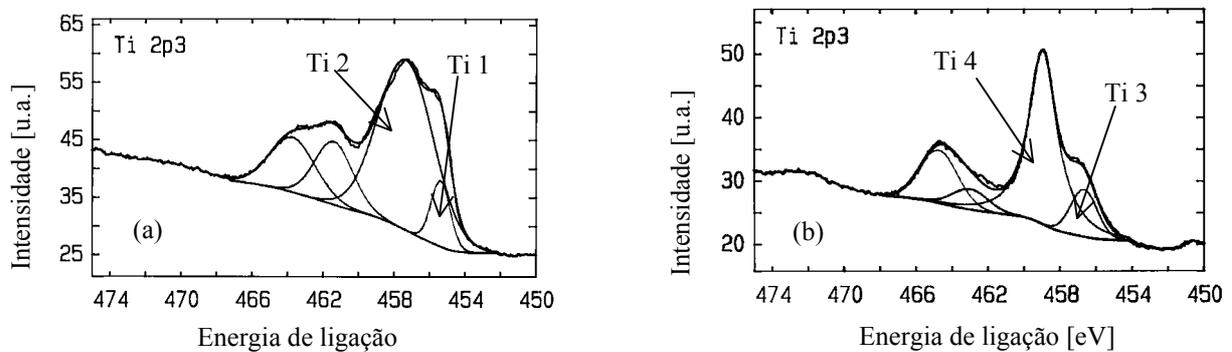


Figura 6.18 – Espectros XPS e ajustes com gaussianas/lorentzianas aos picos de: Ti - (a) antes e (b) após os testes de corrosão a quente.

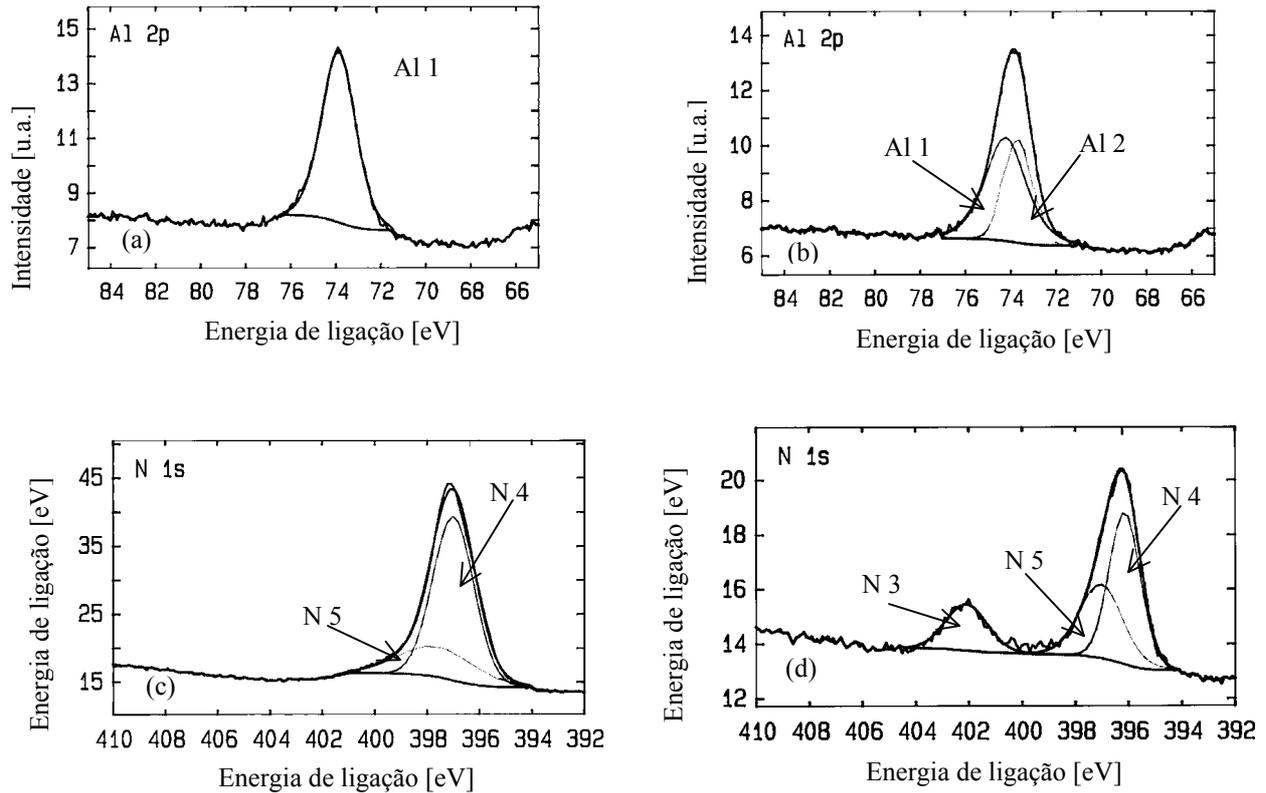


Figura 6.19 – Espectros XPS e ajustes com gaussianas/lorentzianas aos picos de: Al - (a) antes e (b) após e N (c) antes e (d) após os testes de corrosão a quente para a amostra TiAlN-2.

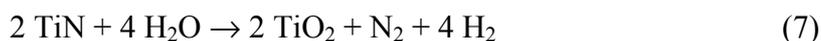
Tabela 6.3 – Valores das energias de ligação de cada um dos picos dos espectros XPS das amostras de nitreto de titânio e alumínio e identificação com o tipo de substância a partir dos valores obtidos da literatura.

Identificação do pico	Substância	Energia de ligação experimental [eV]	Energia de ligação literatura [eV]	Referência
Ti 1	TiN	455.3	455.7	[30]
Ti 2	Ti ₂ O ₃	457.3 eV	457.8	[31]
Ti 3	Oxinitreto de Ti	456.6	-	[14,32]
Ti 4	TiO ₂	458.9	458.7-459.2	[23,14]
Al 1	AlN	73.9-74.2	74.0	[33]
Al 2	Al ₂ O ₃ Al(OH) ₃	73.7	73.7 – 74.1 73.9	[34-35] [36]
N 3	N ₂	402.1	402.5	[22]
N 4	TiN	396.1-397.0	396.9	[3]
N 5	AlN	397.0-397.6	397.3	[33]

As observações relativamente a estes dois revestimentos de nitreto de titânio e alumínio são semelhantes. Após a deposição acontece degradação superficial na forma de óxidos ou hidróxidos, durante as primeiras cem horas. Esta degradação é limitada às primeiras

camadas atômicas e não evolui com o tempo. Alguma água está também incorporada à superfície (<3%).

Após as experiências de corrosão a quente o espectro Ti 2p_{3/2} evidencia a contribuição de dois picos centrados a 456.6 eV (Ti 3) e 458.9 eV (Ti 4). Comparando com a análise efectuada antes deste teste de corrosão nota-se um desvio do espectro para energias de ligação mais elevadas, devido à oxidação. O primeiro pico é provavelmente devido à presença de oxinitretos devido à substituição parcial de azoto por oxigénio [14,32]. O segundo pico pode ser atribuído à existência de TiO₂. A energia da ligação dos electrões neste composto situa-se entre 458.7 eV [23] e 459.2 eV [14]. A formação deste óxido de titânio (IV) é devida às reacções (6) [14] e (7) [32]:



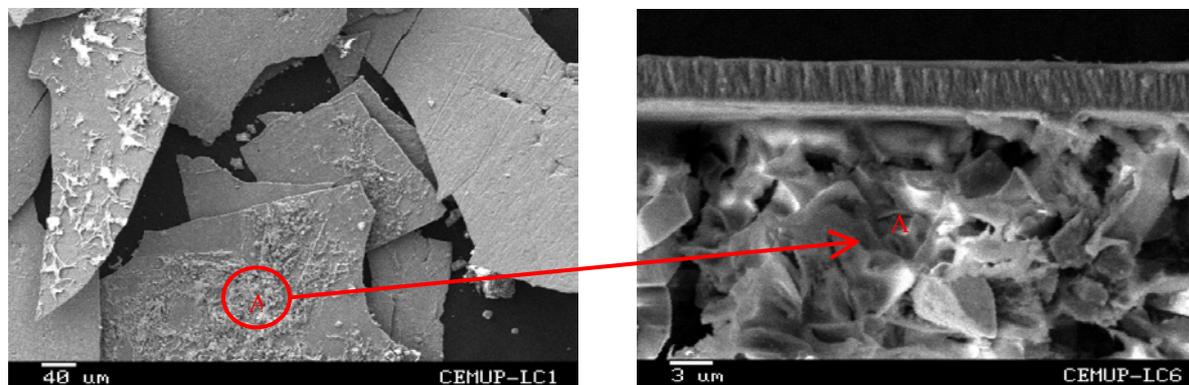
A energia livre de Gibbs, a 25 °C, das reacções (6) e (7) são -611.8 kJ/mol e -137.4 kJ/mol respectivamente. Este mecanismo justifica o aparecimento do pico no espectro de N 1s, correspondente ao azoto molecular e centrado a 402.1 eV (N 3). Embora com intensidades menores que aquelas que se verificavam antes do teste de corrosão, o espectro de N 1s indica a presença de TiN a 396.1 eV e AlN a 397.0 eV. O espectro de Al 2p mostra a contribuição do pico centrado a 73.7 eV (Al 2) e 74.2 eV (Al 1) correspondente a uma forma oxidada, provavelmente Al₂O₃ ou Al(OH)₃ e AlN, respectivamente.

6.3.2 – Corrosão interfacial

O segundo mecanismo de degradação do sistema substrato/revestimento, é importante para perceber o seu desempenho.

Com o prolongamento dos ciclos de testes de corrosão a quente, os agentes corrosivos provenientes da solução concentrada de HCl difundem-se através dos poros até à intercamada metálica reagindo com ela e provocando perda de adesão do revestimento. O revestimento delamina devido à sua tensão intrínseca mas também devido à expansão de volume da intercamada ou do substrato devido à reacção química com os agentes corrosivos.

Após alguns ciclos de testes cujo número depende de quanto cada amostra resiste sem falha assinalável, o revestimento pode separar-se completamente do substrato como se fosse um pó.



(a) (b)
Figura 6.20 – Imagens obtidas por SEM do revestimento após falha no teste de corrosão a quente: (a) revestimento delaminado mostrando porções de substrato – A; (b) secção transversal do revestimento com porções metálicas do substrato agarrados.

A figura 6.20 mostra uma imagem obtida por SEM onde se nota o revestimento fragmentado e separado da superfície, mas tanto quanto é possível avaliar por análise microscópica, o material que constitui o revestimento não se encontra destruído pelo ataque corrosivo. Os pedaços de revestimento que estão invertidos, expondo a interface, têm fragmentos de substrato agarrados. Análises por EDX confirmam a presença de Fe, Ni, Cr, Cl e O nessas porções. No processo de corrosão o substrato é preferencialmente atacado.

A figura 6.21 mostra o número de ciclos que algumas amostras aguentaram. O teste é extremamente violento, mas os revestimento aguentaram no mínimo dois ciclos sem mostrarem danos. As amostras TiCrN-13 e TiCrN-14 no final do quarto ciclo ainda não mostravam danos macroscópicos.

As amostra TiAlN-1 e TiAlN-2 resistiram 3 ciclos, o que se pode considerar um resultado médio quando comparado com os revestimentos baseados no nitreto de crômio.

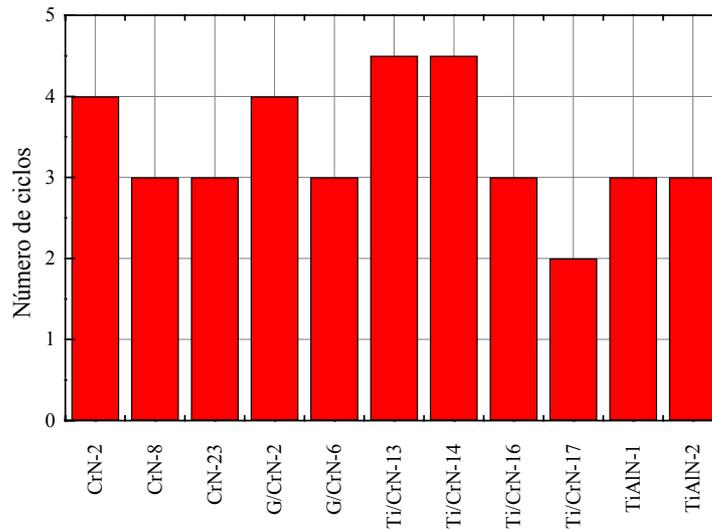


Figura 6.21 - Número de ciclos de teste de corrosão quente suportado pelas amostras.

Conclusões

Nos processos de corrosão das superfícies revestidas, dois mecanismos devem ser considerados. O primeiro consiste no ataque químico e consequente degradação da superfície do revestimento. O segundo consiste na difusão do agente corrosivo através do revestimento devido aos defeitos e a consequente corrosão do substrato causando corrosão por picada ou degradação interfacial, provocando perda de adesão, delaminando o revestimento.

Corrosão nos revestimentos

Como resultado dos três testes de corrosão, a degradação dos revestimentos pode ser essencialmente descrita do seguinte modo. A corrosão aquosa, medida por processos electroquímicos, é uma corrosão mista. Provoca dissolução do revestimento, se os revestimentos não forem porosos, e neste caso não há evidências de reacções químicas na superfície dos revestimentos, como se pode comprovar pelos espectros XPS da figura 6.22, mas havendo porosidade aberta há essencialmente dissolução do substrato ou da intercamada.

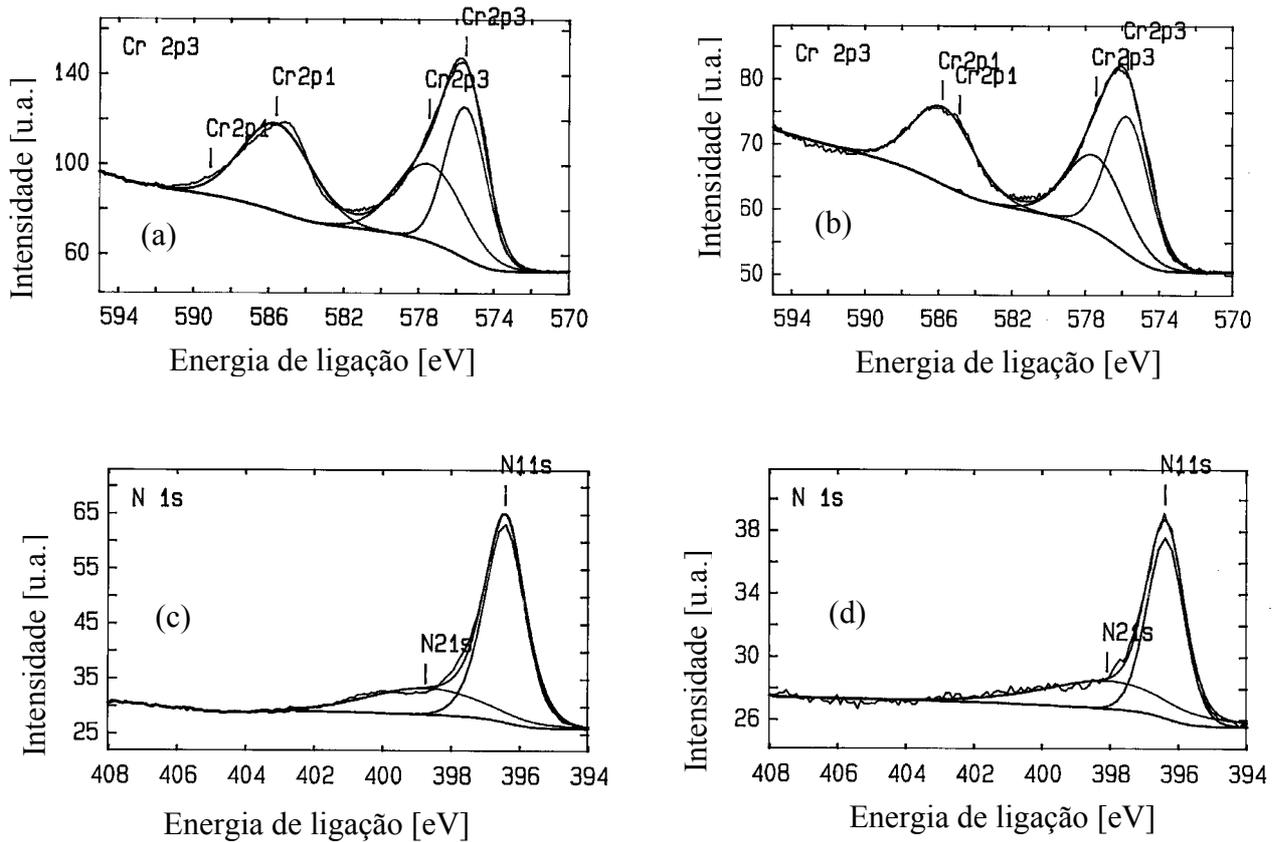


Figura 6.22 – Espectros XPS dos elementos crômio e azoto antes ((a) e (c)) e após ((b) e (d)) o teste electroquímico de corrosão em solução aquosa.

Na figura 6.23 apresentam-se os valores da densidade de corrente de corrosão para o substrato, por amostras revestidas por crômio (intercamada nos revestimentos de nitreto de crômio), por titânio (intercamada dos revestimentos de nitreto de titânio e alumínio e camadas metálicas dos revestimentos multicamada), por nitreto de crômio (produzidas por fonte RF e DC), por multicamadas e por nitreto de titânio e alumínio. Nos revestimentos baseados em nitretos de crômio apresenta-se um resultado médio e o melhor resultado. Os revestimentos multicamada resistem significativamente melhor à corrosão aquosa.

Análises XPS e AES à superfície dos revestimentos de nitreto de crômio antes e após os testes de corrosão electroquímica não mostram variações significativas de composição. Aparentemente não há formação de novos compostos, havendo somente dissolução do revestimento. Muitas das amostras testadas apresentam sinais de picadas após os testes de corrosão aquosa com HCl.

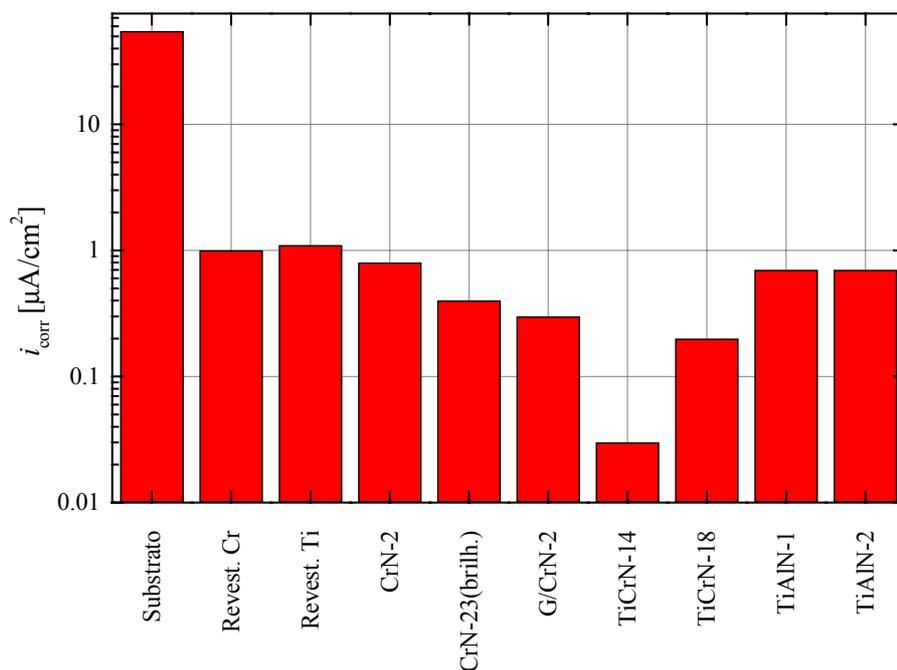


Figura 6.23 – Taxa de corrosão traduzida pela densidade de corrente de corrosão do substrato e de amostras revestidas com cromo, titânio, nitreto de cromo (CrN-2, CrN-23 em zona brilhante e G/CrN-2), multicamada (TiCrN-14 e TiCrN-18) e de nitreto de titânio e alumínio (TiAlN-1 e TiAlN-2).

Os testes de corrosão a quente destes revestimentos a 350 °C num ambiente muito ácido, proveniente de uma solução HCl/H₂O 36%, causa oxidação da superfície transformando cerca de 50% dos nitretos metálicos em óxidos ou oxinitretos metálicos. Entre 3 e 5 nm da espessura analisada está oxidada, o que é significativamente mais do que se espera por extrapolação da taxa de oxidação medida ao ar (cerca de 0.1 nm/h a 350 °C [37]). Esta maior taxa de oxidação deve-se ao facto da atmosfera ser quimicamente agressiva. Esta camada oxidada deve ser menos resistente ao desgaste abrasivo e também deve ser mais quebradiço que o revestimento de nitreto que lhe deu origem.

Corrosão na interface

O processo de deposição por pulverização catódica origina defeitos visíveis por microscopia óptica. Alguns desses defeitos são poros, o que piora significativamente a resistência à corrosão. No teste OCP, muitos dos revestimentos de nitreto de cromo e o

revestimento TiAlN-1 evidenciam a penetração da solução de HCl até à intercamada de cromo ou de titânio, respectivamente. Alguns casos evidenciam mesmo penetração até ao substrato. Nestes casos verifica-se que no final do teste o revestimento tinha sido completamente removido. No entanto, os melhores revestimentos de nitrato de cromo, quase todos os revestimentos multicamada e o revestimento TiAlN-2, mostraram um potencial significativamente mais nobre durante todo o teste OCP, havendo nalguns casos evidências de formação de filmes passivos. A formação destes filmes é evidenciada também pelos testes de polarização potenciodinâmica. Nestes testes, os revestimentos com pior comportamento mostraram densidades de corrente anódicas semelhantes às do substrato. No final do ensaio confirmou-se o desaparecimento destes revestimento na zona testada.

De qualquer modo, nos ensaios de corrosão aquosa, se o revestimento simples for denso, sem evidências de porosidade aberta, pode apresentar comportamentos semelhantes aos dos revestimentos multicamada.

Apesar dos testes de “*corrodkote*” e de corrosão a quente serem completamente distintos, algumas das informações resultantes são complementares. Em ambos os ensaios os agentes corrosivos podem difundir-se através dos poros e corroer a interface causando perda de adesão do revestimento. Esta perda de adesão é mais evidente nos testes de corrosão a quente. Quando o revestimento perde a adesão, verifica-se que não é destruído, mas fractura devido às enormes tensões provocadas pelo aumento de volume consequente das reacções na interface.

Os revestimentos baseados no nitrato de cromo mostraram em geral um melhor comportamento relativamente aos agentes agressivos contendo iões cloreto que os revestimentos de nitrato de titânio e alumínio. De entre todos os revestimentos aqueles que mostraram um melhor comportamento nos três testes foram os revestimentos multicamada Ti/CrN.

Bibliografia

1. “Standard method of corrosion testing of decorative electrodeposited coatings by Corrodkote procedure” ASTM Standard Test Method, B-380-85, Annual Book of ASTM Standards, Vol. 02.05, 152.
2. Y. Massiani, A. Medjahed, P. Gravier, J. P. Crousier, *Thin Solid Films* 217, 31-37 (1992).
3. Y. M. Shul’ga, V. N. Troitskii, M. I. Aivazov, Y. G. Borod’ko, *Zh. Neorg. Khim.* 21, 2621 (1976).

4. C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy* (Ed G. E. Muilenberg), Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division, Eden Prairie, Minn. (1979).
5. F. M. Capece, V. Dicastro, C. Furlani, G. Mattocono, C. Fragale, M. Gargano, M. Rossi, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 27, 119 (1982).
6. E. Desimoni, C. Malitesta, P. G. Zambonin, J. C. Riviere, *Surf. Interface Anal.* 13, 173 (1988).
7. T. Dickinson, A. F. Povey, P. M. A. Sherwood, *J. Chem. Soc. Faraday Trans I* 72, 686 (1976).
8. D. Shuttleworth, *J. Phys. Chem.* 84, 1629 (1980).
9. C. D. Wagner, D. A. Zatko, R. H. Raymond, *Anal. Chem.* 52, 1445 (1980).
10. M. Romand, M. Roubin, *Analisis* 4, 309 (1976).
11. L. Cunha, M. Andritschky, L. Rebouta, K. Pischow, *Surface Coatings & Technology* 116-119, 1152 (1999).
12. R. B. Heslop, P. L. Robinson; *Inorganic Chemistry – A guide to advanced study*, 3rd Ed, Elsevier Publishing Company (1967).
13. G. C. Allen, P. M. Tucker, *Inorg. Chim. Acta* 16, 41 (1976).
14. I. Milošev, H.-H. Strehblow, B. Navinšek, *Surface Coatings & Technology* 74-75, 897 (1995).
15. S. Haupt, H.-H. Strehblow, *J. Electroanal. Chem.* 228, 365 (1987).
16. Th. Jabs, P. Borthen, H.-H. Strehblow, in B. R. MacDougall, R. S. Alwit and T. A. Ramanarayanan (eds.), *Proc. Electrochem. Soc. Meeting, Toronto, October, 1992*, Vol 92-22, p. 294.
17. A. R. Brooks, C. R. Clayton, K. Doss, Y. C. Lu, *J. Electrochem. Soc. Dalton Trans.* 1675 (1986).
18. G. C. Allen, M. T. Curtis, A. J. Hooper, P. M. Tucker, *J. Electrochem. Soc.* 133, 2459 (1986).
19. B. Wichterlova, L. Krajcikova, Z. Tvaruskova, S. Beran, *J. Chem. Soc. Trans. I* 80, 2639 (1984).
20. *Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy* (Ed. D. Briggs and M. P. Seah), John Wiley and Sons Ltd. (1983).
21. A. G. Ravesz, J. Kruger, in R. P. Frankenthal and J. Kruger (eds.), *Passivity of Metals*, The electrochemical Society Corrosion Monograph series, Princeton, NJ, 1978, p. 137.
22. I. Milošev, J. M. Abels, H.-H. Strehblow, B. Navinšek, M. Metikoš-Hukovič, *J. Vac. Sci. Techn.*, A 14(4), 2527 (1996).

23. W. Y. Howng, R. J. Thorn, *J. Chem. Phys. Solids* 41, 75 (1980).
24. E. Paparazzo, *J. Electron Spectros. Relat. Phenom.* 43, 97 (1987).
25. C. Battistoni, J. L. Dormann, D. Fiorani, E. Paparazzo, S. Viticoli, *Solid State Commun.* 39, 581 (1981).
26. V. I. Nefedov, D. Gati, B. F. Dzhurinskii, N. P. Sergushin, Y. V. Salyn, *Zh. Neorg. Khim.* 20, 2307 (1975).
27. T. Tsutsumi, I. Ikemoto, T. Namikawa, H. Kuroda, *Bull. Chem. Soc. Jpn* 54, 913 (1981).
28. I. Ikemoto, K. Ishii, S. Kinoshita, H. Kuroda, M. A. A. Franco, J. M. J. Thomas, *Solid State Chem.* 17, 425 (1976).
29. G. C. Allen, M. T. Curtis, A. J. Hooper, P. M. Tucker, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1677 (1973).
30. C. D. Wagner, L. H. Gale, R. H. Raymond, *Anal. Chem.* 51, 466 (1979).
31. F. Werkel, O. Brummer, *Phys. Scr.*, 28, 92 (1983).
32. I. Milošev, H.-H. Strehblow, B. Navinšek, M. Metikoš-Hukovič, *Surf. Interface Anal.* 23, 529 (1995).
33. J. A. Taylor, J. W. Rabalais, *J. Chem. Phys.* 75, 1735 (1981).
34. D. Briggs, M. P. Seah (Eds.), *Practical Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Wiley (1983).
35. C. D. Wagner, H. A. Six, W. T. Jansen, J. A. Taylor, *Appl. Surf. Sci.* 9, 203 (1981).
36. C. D. Wagner, D. E. Passoja, H. F. Hillery, T. J. Kinisky, H. A. Six, W. T. Jansen, J. A. Taylor, *J. Vac. Sci. Technol.* 21, 933 (1982).
37. F. Vaz, L. Rebouta, M. Andritschky, M. F. Silva, J. C. Soares, *Surf. Coat. Technol.* 98, 912 (1998).

Capítulo 7

Ensaio em condições de processamento de plásticos

O esforço para a compreensão do Universo é uma das muito poucas coisas que elevam a existência humana um pouco acima do nível da farsa e lhe dão algo do encanto da tragédia.

Steven Weinberg

Os revestimentos foram testados em condições de processamento de polímeros. As condições de processamento estão genericamente descritas na secção 1.5. Além de amostras com revestimentos PVD, testaram-se também amostras com revestimento de crómio duro electrodepositado (dureza de 9 GPa), amostras com superfície nitrurada (dureza de 7.8 GPa), o substrato de aço ligado AISI O1 temperado (dureza 7.2 GPa) e uma amostra com revestimento de nitreto de crómio produzida comercialmente⁴. Este revestimento comercial é usado para revestir peças em processos de transformação de materiais plásticos.

7.1 – Características dos polímeros usados nos testes de processamento

7.1.1 – Poliamida 66 reforçada

Um dos polímeros usado no teste foi a Poliamida 66 reforçada com 35 % de fibras de vidro (PA66 GF 35), em termos de massa (19.3 % em termos de volume). O PA66 tem um carácter hidrófobo [1] e a fórmula química do monómero é:



As fibras possuem um comprimento e um diâmetro médios de 0.20 mm e 0.01 mm, respectivamente. A densidade do compósito no estado sólido é de 1410.75 kg/m³. A designação comercial deste produto é Ultramid A3G7⁵. Este material é extremamente abrasivo e corrosivo, e por isso consideramos ser o ideal para testar o desgaste das amostras em condições de processamento. Revestimentos duros de nitreto de titânio e de nitreto de boro e titânio foram testados em condições de processamento de plásticos usando uma técnica semelhante e usando o mesmo material de teste [2,3].

Algumas propriedades térmicas deste material são:

Tabela 7.1 - Propriedades térmicas do PA 66.

Condutividade [W/m/°C]	0.125
Calor específico [J/kg/°C]	2889.0
Densidade (quando fundido) [kg/m ³]	1198.0

O volume específico do Ultramid em função da temperatura está descrito na figura 7.1. O Ultramid possui elevada resistência mecânica, rigidez, resistência ao calor e uma boa tenacidade a baixa temperatura. Algumas propriedades mecânicas deste material, estão descritas na tabela 7.2.

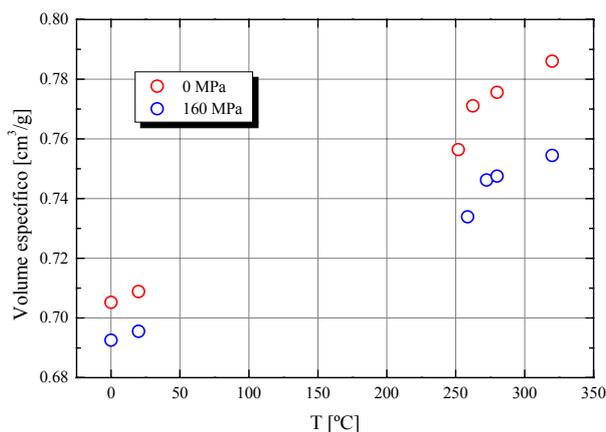


Figura 7.1 - Volume específico em função da temperatura para o PA 66 a 0 MPa e 160 MPa.

⁴ Produzida pela empresa finlandesa Savcor Coatings Oy.

⁵ Produzido pela empresa alemã BASF.

A PA66 funde entre 260 °C [1] e 265 °C [6]. A temperatura aconselhada para trabalhar com este polímero é 290 °C, tendo como limites mínimos e máximos 270 e 310 °C, respectivamente. A temperatura dos moldes aconselhada é de 60 °C, sendo os limites mínimos e máximos 40 e 80 °C, respectivamente. A temperatura de processamento de 330 °C nunca deve ser ultrapassada pois há o risco de degradar o polímero.

O Ultramid é usado em muitos componentes de automóveis. Devido a ser resistente ao calor, é muito utilizado em peças do compartimento do motor, mas também nos pedais, suportes dos “airbags”, etc. Este material não reage com os combustíveis, óleos e fluidos hidráulicos ou de arrefecimento, pelo que pode ser usado com sucesso em dispositivos desses sistemas [4].

Tabela 7. 2 - Propriedades mecânicas das fibras de vidro que reforçam a poliamida, da poliamida (PA 66) e do compósito (PA6 GF35).

Propriedade	Fibras (“filler”)	Polímero	Compósito
Razão de Poisson	0.2000	0.4200	0.3607
Módulo de tensão (Paralelo) [GPa]	72.00	2.80	10.08
Módulo de tensão (Perpendicular) [GPa]	72.00	2.80	5.14
Módulo de cisalhamento [GPa]	30.00	0.95	-

O Ultramid também se usa em materiais de isolamento eléctrico de alta qualidade e pode ser usado em muitos componentes do lar (portas, janelas, material de higiene). Pode também ser usado para embalagem, inclusivamente no sector da alimentação, pois tem excelente desempenho como barreira ao oxigénio, solventes orgânicos e sabores [4].

7.2 – Testes de corrosão em solução aquosa

O desempenho de revestimentos de nitreto de crómio relativamente ao ataque do enxofre em processamento de plásticos é bom, no entanto a presença de iões cloreto ainda acarreta alguns problemas [5]. Este problema foi já abordado no capítulo 6, mas a adopção de sistemas multicamada melhora significativamente o comportamento deste tipo de revestimento.

Os revestimentos para os ensaios em situação de processamento foram depositados em aço ligado AISI O1. É um aço menos resistente à corrosão e por isso os testes electroquímicos poderão ser diferentes. Nesta secção mostram-se os resultados de ensaios de corrosão em solução aquosa de alguns revestimentos depositados em aço ligado comparados com o

resultado dos mesmos revestimentos depositados sobre em aço inoxidável. Estes testes de corrosão em solução aquosa são feitos em solução HCl (1M).

7.2.1 – Potencial em circuito aberto

Na figura 7.2 pode observar-se o resultado das medições do potencial livre ao longo do tempo durante uma hora. O potencial do aço O1 é menos nobre que o do aço 316, como se estava à espera. A amostra com revestimento de crómio electrodepositado apresenta um potencial semelhante ao da amostra com revestimento de crómio PVD. As pequenas diferenças podem ser devidas a erros associados ao processo experimental.

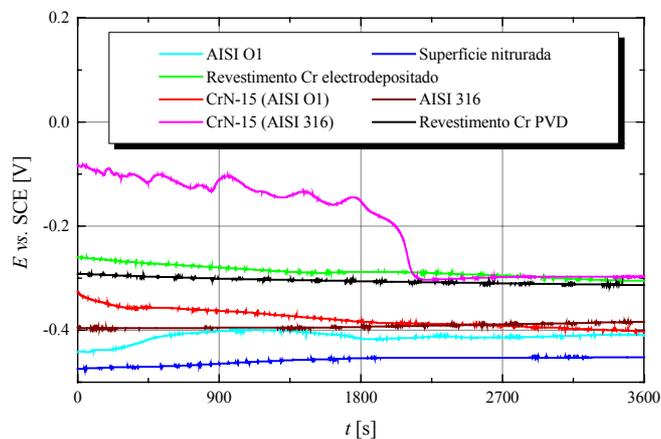


Figura 7.2 - Curvas OCP de algumas amostras.

Os revestimentos de nitreto de crómio (CrN-15) depositados num ou no outro aço apresentam comportamentos significativamente diferentes. Enquanto na amostra depositada no aço ligado o potencial livre se aproxima continuamente do potencial do aço, na amostra depositada no aço inoxidável o potencial é sempre mais nobre, tomando valores cada vez mais negativos, mas muito lentamente até cerca dos 2000 s caindo depois abruptamente até o potencial do crómio, que corresponde à intercamada entre o revestimento cerâmico e o substrato. Após os testes de corrosão a amostra de aço ligado já não tinha revestimento e a amostra em aço inoxidável apresentava sinais de picada.

Surpreendente é o comportamento da amostra nitrurada, em que o potencial é sempre menos nobre que qualquer das outras amostras, incluindo a do aço ligado.

7.2.2 – Polarização potenciodinâmica

A figura 7.3 mostra as curvas de polarização potenciodinâmica das mesmas amostras em que se mediu o OCP. Como se esperava após o teste OCP, as amostras com pior comportamento são as de aço, a amostra com superfície nitrurada e a amostra com o revestimento CrN-15 depositada sobre aço O1.

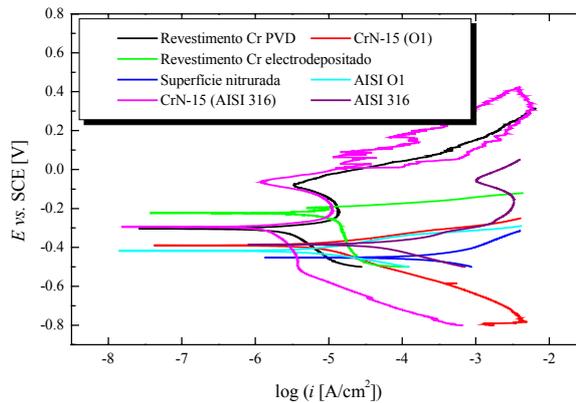


Figura 7.3 - Curvas de polarização potenciodinâmica de algumas amostras.

O melhor comportamento é obtido pela amostra com revestimento CrN-15 depositada em aço 316 e também pela amostra com revestimento de Cr depositado por pulverização catódica. O revestimento com Cr electrodepositado tem a zona transpassiva a um potencial cerca de 150 mV menos nobre que a das amostras com revestimentos PVD.

7.3 – Resultados dos testes em máquina de injeção de polímeros

Os revestimentos foram testados nas condições descritas na secção 1.5. A quantidade de plástico que passou nos revestimentos variou entre os 5.3 kg e os 17.3 kg, em duas séries diferentes. O desgaste nos revestimentos foi calculado a partir do traçado do perfil da pista de desgaste, feito por profilometria, em cinco posições diferentes, e calculando a área correspondente. O volume de revestimento desgastado é calculado pela produto entre a área média e o comprimento da pista de desgaste. Este processo de medir o desgaste dos revestimentos apresenta um erro menor do que se o cálculo do desgaste fosse efectuado a

partir da diferença de massa das amostras antes e após o teste de corrosão. Há sempre algum material polimérico que fica agarrado à amostra mesmo após a lavagem com solvente apropriado (solução constituída por Fenol e 1,2-Diclorobenzeno - 50%:50% em massa).

Alguns revestimentos e naturalmente o substrato mostraram desgaste acentuado logo desde a primeira série de testes, como se pode verificar na fig. 7.4, onde se apresenta o volume de revestimento gasto por unidade de massa de polímero processado.

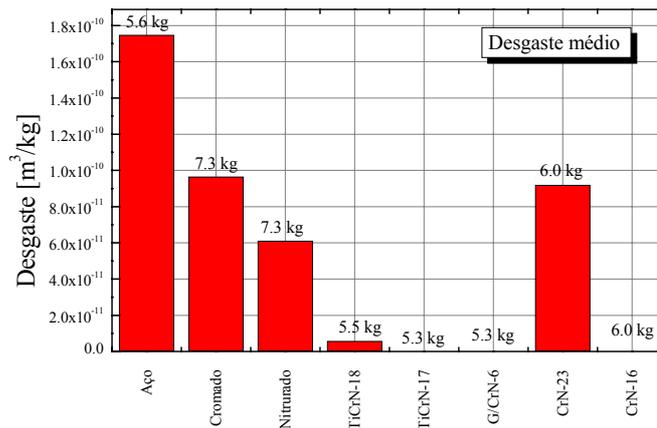


Figura 7.4 - Desgaste medido nas amostras após a primeira série de testes em condições de processamento. As quantidades expressas em kg na figura representam a quantidade de Ultramid usado nos ensaios na máquina de injeção de polímeros.

O aço revela um desgaste elevado, o revestimento com cromo electrodepositado reduz o desgaste para cerca de metade e a amostra nitruada para quase um terço. Em termos das amostras com revestimentos PVD, verifica-se que a amostra CrN-23 tem um comportamento fraco pois apesar do desgaste calculado ser semelhante ao da amostra com revestimento de cromo electrodepositado, verifica-se que é suficiente para que em determinadas zonas, se atinja o substrato. O comportamento deste revestimento é problemático devido à presença de heterogeneidades em termos de aspecto (zonas brilhantes e zonas baças) e em termos de dureza e módulo de Young (ver capítulo 5). Algumas imagens obtidas em microscópio óptico (figura 7.5) mostram o aspecto da superfície na pista de desgaste desta amostra, sendo possível observar o substrato, e uma zona do substrato com sinais de corrosão.

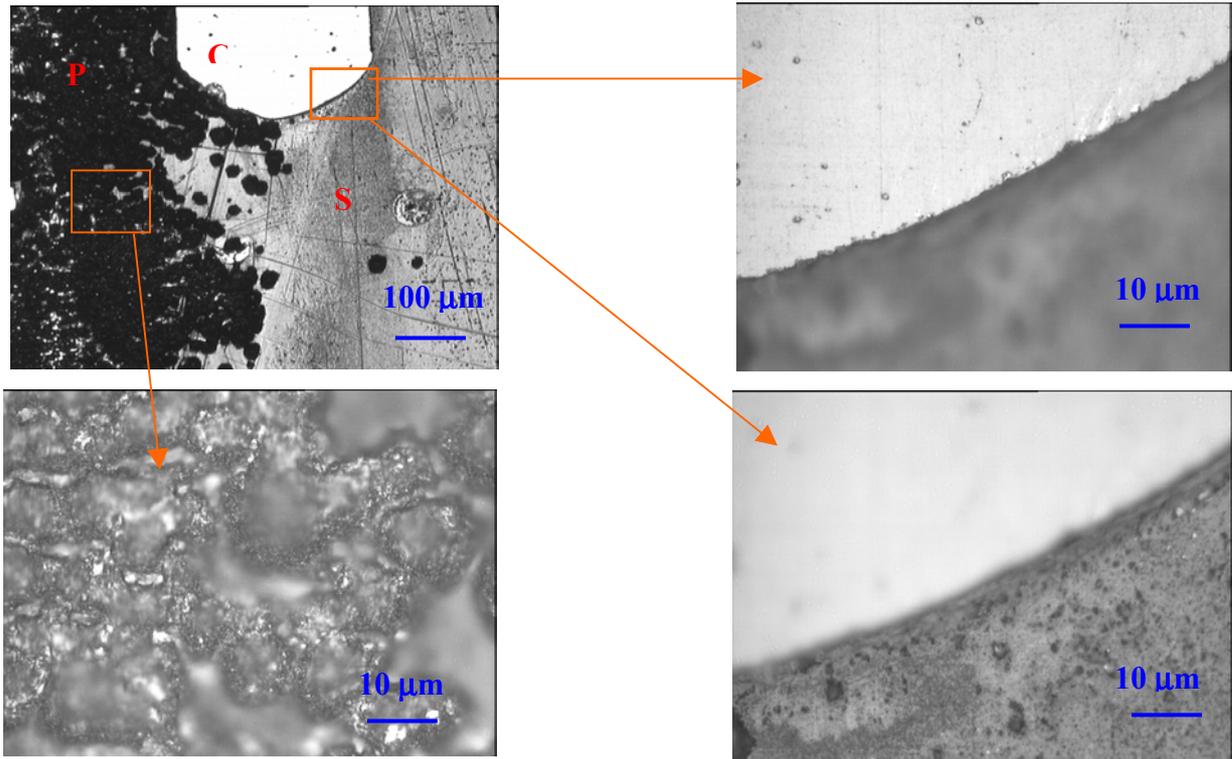


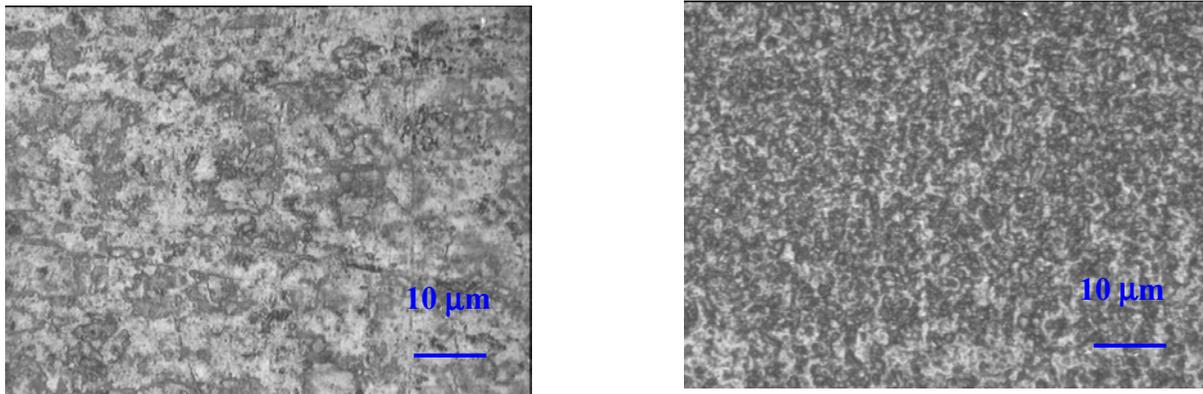
Figura 7.5 – Imagens obtidas por microscópio óptico da superfície da zona de desgaste da amostra CrN-23. Na imagem com menor ampliação vemos um pouco do revestimento (C), uma parte do substrato (S) e uma parte do substrato mais corroída (P).

A amostra com cromo electrodepositado apresenta um desgaste nítido, podendo inclusivamente observar-se as marcas de um desgaste típico de um fluido sobre uma superfície sólida (ver figura 7.6(b)).



(a) (b) (c)
Figura 7.6 – Imagem da superfície de amostras após o teste em condições de processamento de Ultramid: (a) aço tratado termicamente (b) amostra revestida com cromo electrodepositado; (c) amostra nitridada (As zonas A, B e C são analisadas com ampliações maiores na figura 7.8).

A observação com uma ampliação maior das zonas dentro e fora da pista de desgaste, mostra diferenças significativas (ver figura 7.7). O aspecto da superfície não erodida é totalmente diferente do das amostras produzidas por pulverização catódica. Mesmo após o teste de desgaste em condições de processamento, as amostras com revestimento PVD não apresentam diferenças tão acentuadas.



(a) (b)
Figura 7.7 – Imagens obtidas por microscópio óptico da superfície da amostra revestida com Cr electrodepositado fora (a) e dentro (b) da pista de desgaste.

No caso da superfície nitrurada existem também diferenças significativas como se pode observar nas figuras 7.8. Há danos resultantes da erosão (zona B das imagens) mas também há zonas em que é nítida a corrosão (imagem C₁ e C₂).

As outras amostras testadas apresentam um comportamento significativamente melhor. A amostra com revestimento multicamada TiCrN-18 tem um desgaste cerca de 30 vezes menor que o substrato e as amostras TiCrN-17, CrN-16 e G/CrN-6 apresentam um desgaste tão pequeno que não é mensurável com a técnica utilizada.

As medidas efectuadas após a segunda série de testes mostram os desgastes médios observáveis na figura 7.9. Apesar do aumento significativo da quantidade de material plástico a passar nas amostras, o desgaste continua a estar abaixo do limite de detecção do profilómetro, o que obrigou a efectuar a terceira série de testes na máquina de injeção de polímeros. Os resultados obtidos encontram-se na figura 7.10.

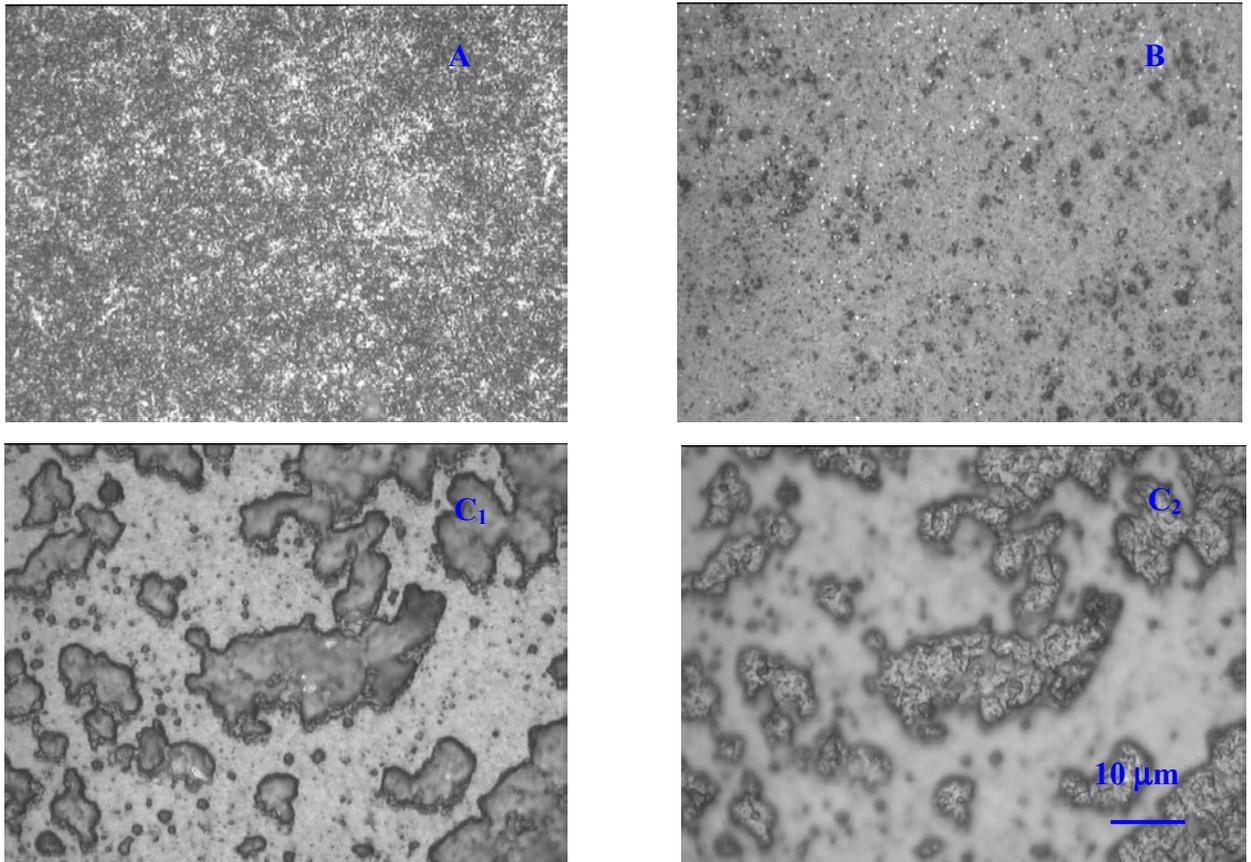


Figura 7.8 – Imagens obtidas por microscópio óptico da superfície da amostra nitrada fora (A) e dentro (B e C₁ e C₂) da pista de desgaste. As imagens C₁ e C₂ correspondem à mesma zona C da figura 7.6, mas com diferente focagem. As quatro imagens foram obtidas com a mesma ampliação.

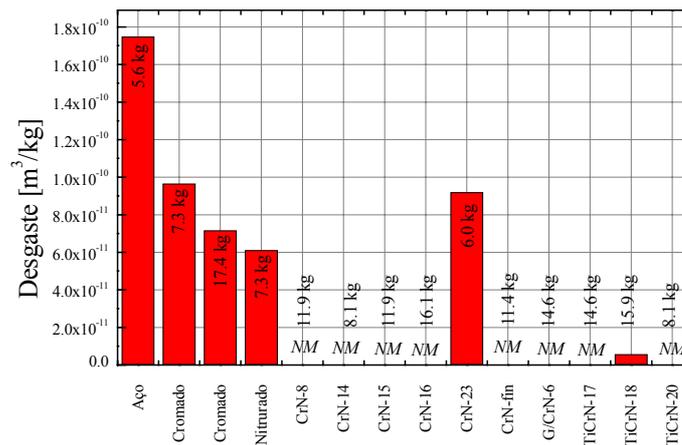


Figura 7.9 - Desgaste medido nas amostras após a segunda série de testes em condições de processamento. As quantidades expressas em kg na figura representam a quantidade de Ultramid usado nos ensaios na máquina de injeção de plásticos.

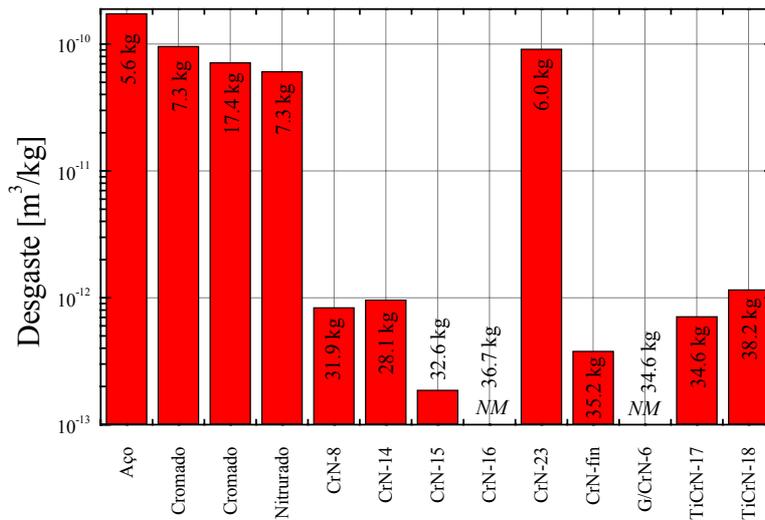


Figura 7.10 - Desgaste medido nas amostras após a terceira série de testes em condições de processamento. As quantidades expressas em kg na figura representam a quantidade de Ultramid usado nos ensaios na máquina de injeção de polímeros.

Mesmo com mais de 30 kg de plástico processado, o desgaste nas amostras CrN-16 e G/CrN-6 não é detectável. Note-se que estes revestimentos monolíticos foram depositadas em condições de maior bombardeamento iónico: -75 V para CrN-16 e -80 V para G/CrN-6. O revestimento G/CrN-6 é o mais denso de todos os revestimentos produzidos e CrN-16 é um dos mais densos da série RF.

Efectuaram-se também medidas de rugosidade na pista de desgaste antes e após o teste. Os resultados apresentam-se na figura 7.11. Para as amostras que apresentaram menor desgaste, a rugosidade média aumenta no máximo 1.9 vezes (CrN-15), mas para algumas amostras acontece mesmo uma diminuição (CrN-14, G/CrN-6), como se tivesse havido um polimento da superfície. Nas amostras de maior desgaste (aço, superfície nitruada, revestimento de cromo duro e CrN-23) a rugosidade média aumenta entre cinco e dez vezes.

Após a segunda série de testes fizeram-se observações nas pistas de desgaste da amostra e compararam-se com a superfície na zona fora dessa pista. Em todas as amostras com revestimentos PVD se verifica a existência de pequenos pontos de corrosão como se pode observar nas imagens da figuras 7.13 para o caso da amostra CrN-16. Este tipo de comportamento foi também observado em revestimentos de nitreto de titânio [2].

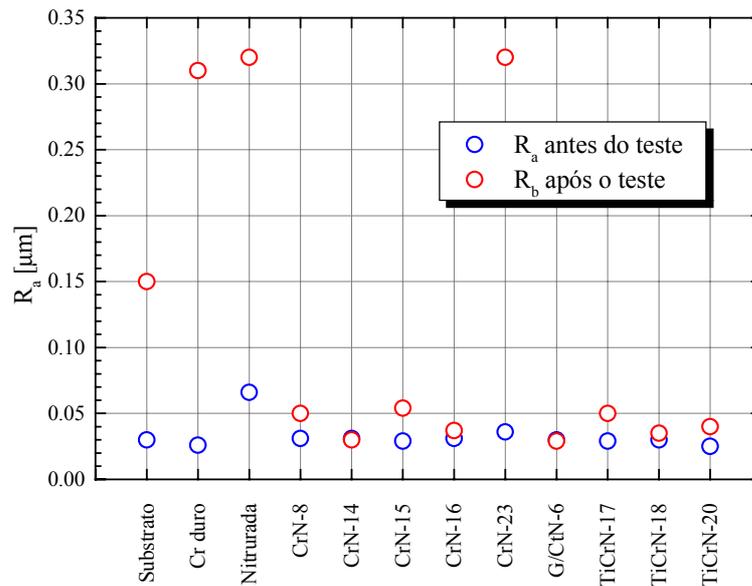


Figura 7.11 – Rugosidade média, medida na pista de desgaste das amostras com rugosímetro, antes e após o teste de processamento de Ultramid.

Tabela 7.3 - Contabilização dos defeitos observados na superfície das amostras antes e após os ensaios em condições de processamento.

Amostras	% superficial defeitos 500x	Área média [μm ²] 500x	Densidade defeitos [μm ⁻²] 500x	% superficial defeitos 500x	Área média [μm ²] 500x	Densidade defeitos [μm ⁻²] 500x
CrN-8	3.36/	3.1/	1.1×10^{-2} /	8.62	0.5	1.8×10^{-1}
CrN-14	0.93/1.75	2.2/1.2	4.3×10^{-3} / 5.5×10^{-3}	1.00	0.5	1.8×10^{-2}
CrN-15	5.56/3.33	1.4/1.3	4.0×10^{-2} / 2.5×10^{-2}	11.21	0.6	1.9×10^{-1}
CrN-16	0.44/8.71	2.4/9.3	1.9×10^{-3} / 9.3×10^{-3}	6.20	0.5	1.2×10^{-1}
CrN-fin	2.20	0.3	8.2×10^{-2}	1.04	0.2	5.6×10^{-2}
G/CrN-6	1.03/0.18	0.5/5.9	2.0×10^{-2} / 3.0×10^{-3}	0.53	0.4	1.3×10^{-2}
TiCrN-17	1.21	/1.0	/ 1.2×10^{-2}	2.63	1.0	2.6×10^{-2}
TiCrN-18	0.11/	1.3/	8.6×10^{-4}	0.58	1.2	4.7×10^{-3}
TiCrN-20	/0.08	/0.7	/ 1.0×10^{-3}	0.77	0.4	2.1×10^{-2}

Em termos gerais a área ocupada pelos defeitos e o número de defeitos aumenta depois da passagem do polímero sobre o revestimento (figuras 7.12).

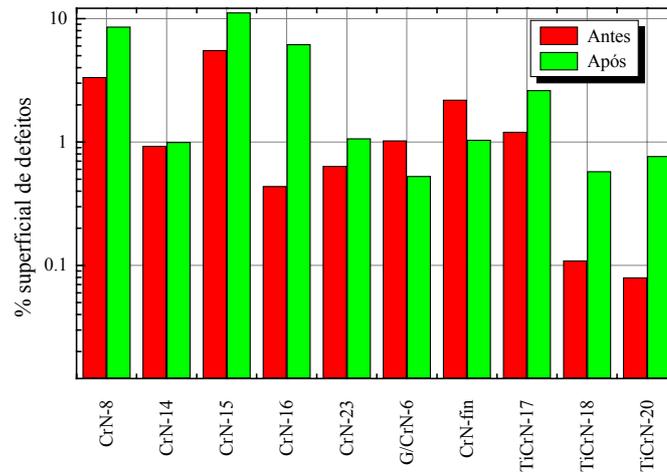


Figura 7.12 – Variação da área ocupada pelos defeitos observáveis à superfície dos revestimentos após o teste na máquina de injeção de plásticos.

Este aumento da área ocupada pelos defeitos é essencialmente provocada pelos pequenos pontos de corrosão idênticos aos que se podem observar na figura 7.13 para a amostra CrN-16. Na quase totalidade dos revestimentos, a área média dos defeitos diminuiu após o teste essencialmente devido a esses pequenos pontos de corrosão (figura 7.14). É importante notar que os pequenos pontos de corrosão aparecem preferencialmente ao longo das linhas de polimento, que se conseguem ainda distinguir após a deposição do revestimento.

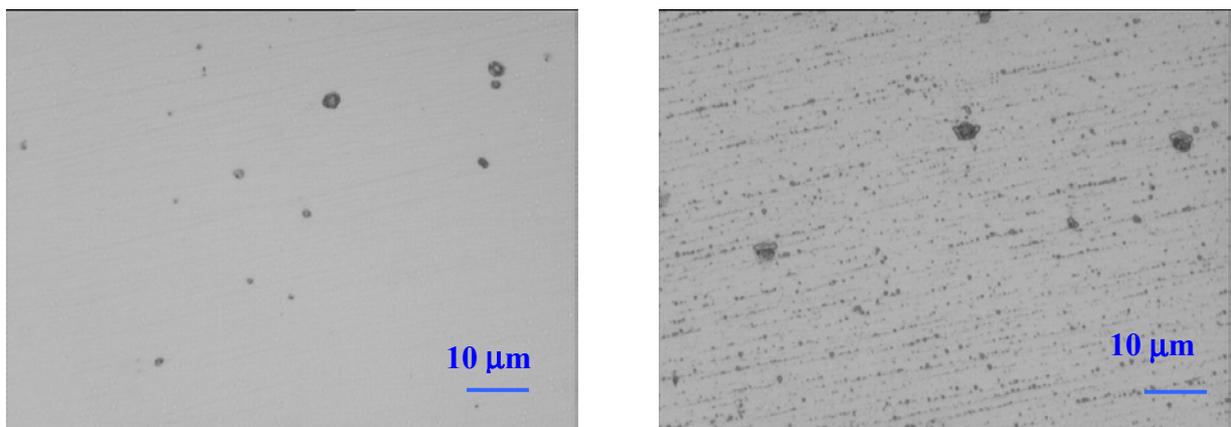


Figura 7.13 – Aspecto da superfície da amostra CrN-16 fora e dentro da pista de desgaste. É nítido o aumento de pequenos pontos.

Comparando o estado das superfícies dos revestimentos testados em condições de processamento de polímeros, verifica-se que nos revestimentos multicamada a área dos defeitos na superfície é geralmente menor que nos revestimentos monolíticos. Exceptuando no revestimento G/CrN-6 e no revestimento comercial (CrN-fin) esta área aumenta após os testes. Em virtude do aparecimento dos pequenos pontos de corrosão, a área média dos defeitos diminui drasticamente nos revestimentos monolíticos. No revestimento CrN-23 a área média dos defeitos aumentou drasticamente, mas também esta foi, de entre as amostras PVD, aquela cujo comportamento foi pior, havendo zonas em que o revestimento foi completamente removido. Essa diminuição não é tão evidente nos revestimentos multicamada devido ao facto de nestes a área média ser à partida menor (figura 7.14).

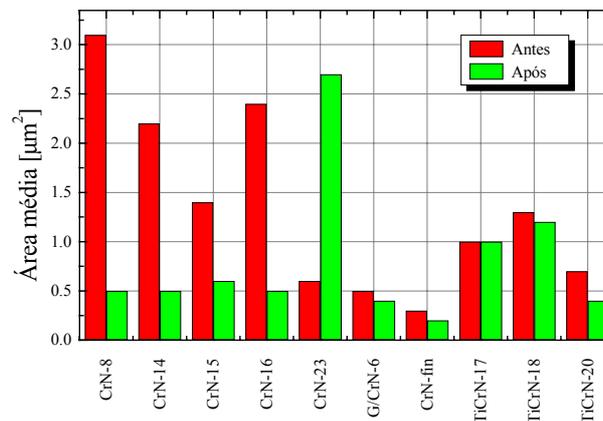


Figura 7.14 – Variação da área média dos defeitos observáveis à superfície dos revestimentos durante o teste na máquina de injeção de plásticos.

A quantidade de defeitos por unidade de área aumenta após os testes de processamento de plásticos, exceptuando o caso das amostras G/CrN-6 e CrN-fin, que já tinham sido aquelas relativamente às quais a área ocupada pelos defeitos tinha diminuído.

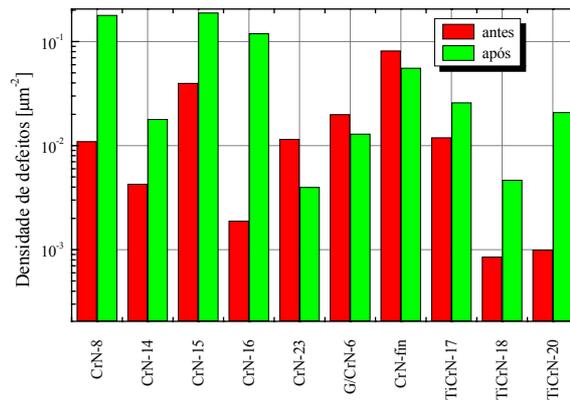


Figura 7.15 – Variação do número de defeitos à superfície dos revestimentos por unidade de área observada durante o teste na máquina de injeção de polímeros

Conclusões

O resultado dos testes acelerados em processamento de polímeros mostram que as amostras revestidas apresentam, na quase totalidade dos casos, um desgaste muito menor que o aço temperado ou que o aço revestido por processos tradicionais. Os melhores revestimentos monolíticos são mais de três ordens de grandeza resistentes ao desgaste que o substrato endurecido por tratamento térmico. Relativamente às amostras nitruradas ou com revestimento de crómio duro, comparando com as amostras em que se conseguiu medir algum desgaste, conseguiram-se resultados duas ordens de grandeza melhores. Para amostras com as características de CrN-16 ou G/CrN-6 os resultados são ainda melhores.

Em termos de corrosão nota-se que nos revestimentos PVD aparecem pequenos pontos. No entanto para os revestimentos com tratamento tradicional, as evidências de corrosão são bastante mais fortes (ver figuras 7.6 e 7.7).

Comparando os resultados obtidos entre os revestimentos de nitreto de crómio monolíticos e os revestimentos multicamada verifica-se que a diferença no desgaste, em presença do polímero, não é tão acentuada como os resultados de pino sobre disco pareciam mostrar. Além disso os pontos de corrosão que aparecem após o ensaio não são tão elevados para as amostras revestidas com multicamadas.

Bibliografia

1. M. Araújo, E. M. Melo e Castro, Manual de Engenharia Têxtil Vol. 1, Fundação Calouste Gulbenkian (1986).
2. G. Paller, B. Matthes, W. Herr, E. Broszeit, Materials Science and Engineering, A140, 647 (1991).
3. B. Matthes, E. Broszeit, K. H. Kloos, Surface and Coatings Technology 57, 97 (1993).
4. Site do Ultramid na página WWW da BASF.
5. E. Broszeit, C. Friedrich, G. Berg, Surface & Coatings Technology 115, 9 (1999).
6. M. P. Stevens, *Polymer Chemistry*, Oxford University Press, 1990.
7. Dominick V. Rosato, Donald V. Rosato, Injection Molding Handbook, Van Nostrand Reinhold, New York, 1986.

Considerações finais e conclusões

A produção dos revestimentos baseados no nitreto de cromo e a caracterização e testes efectuados às amostras revestidas, no sentido de poderem ser aplicadas ao processamento de polímeros, teve duas vertentes fundamentais: potenciar um aumento da resistência ao desgaste e um aumento da resistência à corrosão.

No sentido de otimizar estas duas componentes foram depositados filmes monolíticos (simples) de nitreto de cromo e filmes multicamada titânio/nitreto de cromo.

Os filmes monolíticos foram depositados variando o bombardeamento iónico, ou variando a temperatura do substrato, ou mesmo a potência da fonte ou tipo de fonte. Os revestimentos multicamada foram depositados com variações de polarização de substrato, temperatura de deposição, mas também espessura das monocamadas.

Após o estudo da microestrutura e morfologia, propriedades mecânicas, desempenho em meios corrosivos e desempenho em condições de processamento de plásticos, podem dar-se respostas às perguntas colocadas na introdução deste trabalho.

1 - A morfologia, a microestrutura e o tipo de revestimento tem influência decisiva no comportamento, de um modo geral, mas em particular na capacidade de resistir ao desgaste e aos ataques de agentes corrosivos.

Há revestimentos de nitreto de cromo que apresentaram uma cristalinidade maior e uma orientação preferencial dos cristais, mas esta microestrutura não favoreceu o desempenho. Estão neste caso os revestimentos designados por CrN-2, CrN-18 e CrN-23, que revelaram heterogeneidades em termos de aspecto visual (zonas de brilho metálico/zonas baças), mas também em termos de dureza e propriedades elásticas, apresentando diferenças significativas quando estas propriedades foram medidas numa ou noutra daquelas zonas. Estas amostras foram depositadas com o substrato ligado à terra e em consequência a compacidade é menor que a dos revestimentos depositados com polarização negativa. Em termos de comportamento verificou-se que a resistência ao desgaste foi menor que a de outros revestimentos simples e que a adesão ficou um pouco abaixo do valor médio obtido para este tipo revestimentos.

Ao introduzir uma polarização negativa no substrato, durante o processo de deposição, provocou-se bombardeamento iónico e como consequência os revestimentos revelaram maior

compacidade e surgiram cristais de CrN com outras orientações dos planos cristalográficos. O comportamento destes revestimentos foi geralmente melhor.

Os diversos testes de corrosão efectuados aos revestimentos de nitreto de crómio revelaram alguma porosidade manifestada, no caso dos ensaios OCP, por uma tendência para que o potencial livre se aproximasse, de um modo mais ou menos rápido, do potencial da intercâmara de crómio; no caso dos testes de corrosão a quente uma delaminação relativamente rápida; nos testes “*corrodkote*” o aparecimento de defeitos. Em alguns revestimentos o potencial atingiu mesmo o potencial do substrato, como no caso da amostra CrN-23. Neste caso, ou em casos idênticos, verificou-se que, após o ensaio OCP, o revestimento tinha sido completamente removido. Para os revestimentos que não delaminaram durante os testes de corrosão electroquímicos, os valores de corrente de corrosão e o comportamento ao longo de todo o potencial varrido, nos testes de polarização potenciodinâmica, foi semelhante.

Os revestimentos multicamada foram produzidos com o objectivo de minimizar a corrosão intersticial, potenciada por porosidade aberta nos revestimentos simples, mas também para minimizar as tensões acumuladas nas camadas de nitreto, por relaxação nas camadas metálicas. Estes objectivos parecem ter sido conseguidos. Os valores de tensão são significativamente inferiores aos dos revestimentos simples para os mesmos valores de polarização do substrato. Em termos de comportamento em ambientes quimicamente agressivos, verifica-se que, no caso dos ensaios OCP, só esporadicamente as amostras revelaram uma aproximação ao potencial do substrato e nos ensaios de corrosão a quente ou no “*corrodkote*” tiveram um comportamento superior ao dos revestimentos simples. Acreditamos que, nos casos em que os resultados não foram tão bons, o comportamento dos revestimentos pode ser devido a ocorrências excepcionais durante o processo de deposição que podem ter originado porosidade aberta em alguns desses revestimentos. Nos ensaios potenciodinâmicos este tipo de revestimentos apresenta também um comportamento significativamente melhor que os revestimentos monolíticos. As correntes de corrosão são menores e a zona transpassiva só ocorre para potenciais bastante superiores.

Não era de esperar que a dureza nestes revestimentos multicamada, mesmo medida com nanoindentador, fosse semelhante à dos revestimentos monolíticos. As camadas são muito finas (entre 8 e 100 nm) para as profundidades de indentação usadas (entre 100 e 300 nm). Como resultado, obtiveram-se durezas que são aproximadamente a média entre a dureza dos revestimentos monolíticos de nitreto de crómio e dos de titânio. A resistência ao desgaste mecânico ressentiu-se desta dureza significativamente menor. Daí resulta também que o

desempenho, em ambiente de processamento de polímeros, não tendo sido tão bom como o dos melhores revestimentos monolíticos, foi muito melhor que o aço temperado ou que o aço nitrurado ou revestido com crómio duro.

As relações encontradas entre a microestrutura/morfologia dos revestimentos, obtidos nos sistemas de deposição disponíveis, e o seu desempenho em termos de resistência ao desgaste e à corrosão sugerem a produção de revestimento noutras condições:

- i) Sendo o comportamento dos revestimentos monolíticos melhor que o dos revestimentos multicamada em termos de resistência ao desgaste, mas sendo o seu desempenho, em meios quimicamente agressivos, pior, essencialmente devido a porosidade, que tipo de variação de comportamento (e estrutura) se obteria com revestimentos depositados com o substrato em rotação durante o processo de deposição? Este artifício seria suficiente para diminuir a possibilidade de aparecimento de porosidade aberta?
- ii) Não sendo nítida uma relação entre a espessura das monocamadas e o comportamento dos revestimentos em meios quimicamente agressivos, mas verificando-se uma diminuição significativa da resistência ao desgaste nos revestimentos multicamada, qual seria a consequência de um aumento ou diminuição da espessura das monocamadas (200 a 750 nm)?
- iii) Que alterações nas vertentes corrosão/propriedades mecânicas aconteceriam com a introdução de um terceiro elemento nas camadas de nitreto de crómio (C, Al, Ti ou Si)? E de um sistema com variação gradativa da composição (Cr até CrN, ou Cr/CrN/CrTiN)?

2 – Embora o número de amostras de nitreto de crómio em que o desgaste mecânico foi estudado não ter sido grande podemos, no entanto, retirar algumas conclusões em face dos resultados obtidos. Verifica-se que, para as amostras testadas, o desgaste resultante dos ensaios de pino sobre disco é maior para as amostras com maior densidade, exceptuando o caso da amostra CrN-23, que é a menos densa e a que revelou maior desgaste (fig.C.1). No entanto esta amostra, tal como já foi referido, foi depositada sem bombardeamento iónico e apresenta particularidades bem distintas das dos outros revestimentos.

Por outro lado as amostras mais duras, e com módulo de Young (medido por nanoindentação) mais elevado, foram as que revelaram naturalmente um menor desgaste (fig.C.2). Na figura

C.3 visualiza-se claramente a diferença da taxa de desgaste entre os revestimentos monolíticos e os revestimentos multicamada.

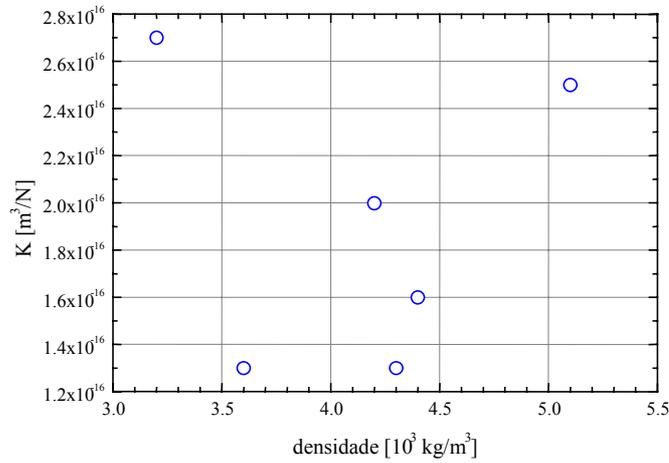


Figura C.1 - Taxa de desgaste em função da densidade dos revestimentos monolíticos.

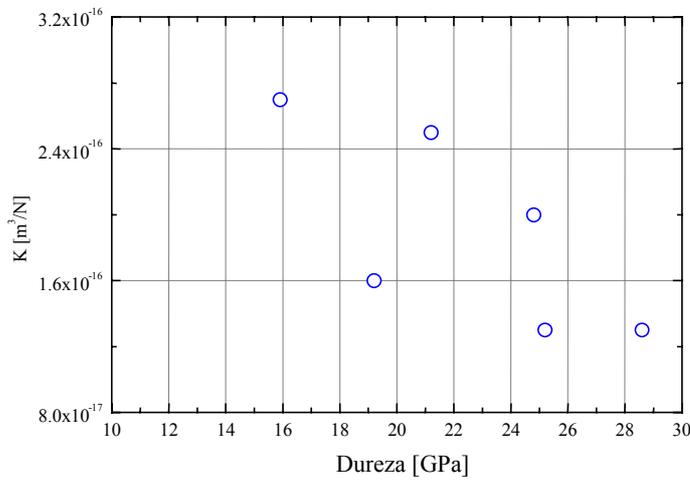


Figura C.2 - Taxa de desgaste em função da dureza dos revestimentos monolíticos medida à temperatura ambiente.

Como a tensão residual e a dureza têm tendência a aumentar com o bombardeamento iônico os resultados obtidos mostram uma diminuição do desgaste quando a tensão de compressão é maior. Isto significa também que a dureza (módulo de Young, ou as tensões residuais) e a densidade não variam necessariamente no mesmo sentido (figura C.4(a)), tal

como se tinha sugerido no capítulo 5 quando do estudo do módulo de Young e dureza dos revestimentos de nitreto de crómio. Em geral os revestimentos apresentam durezas à volta dos 23 GPa (figura C.4(b)).

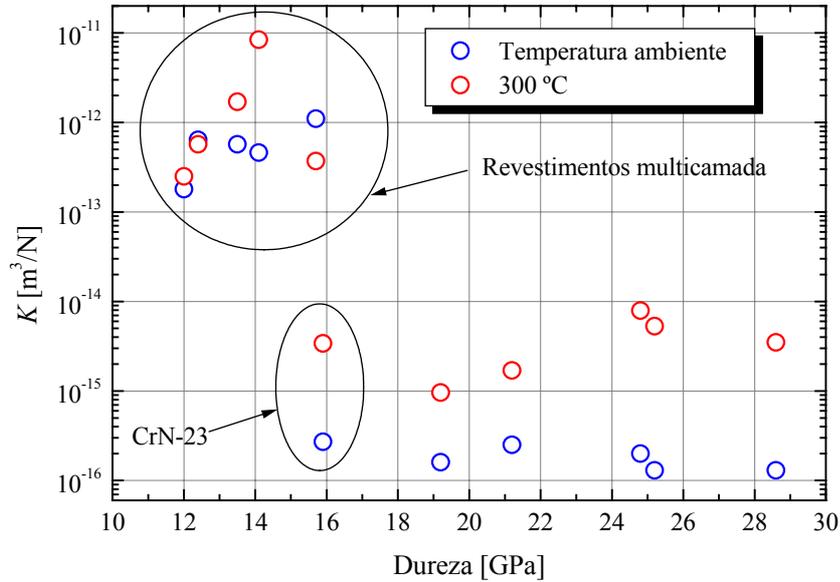


Figura C.3 - Taxa de desgaste em função da dureza dos revestimentos medidos à temperatura ambiente e a 300 °C.

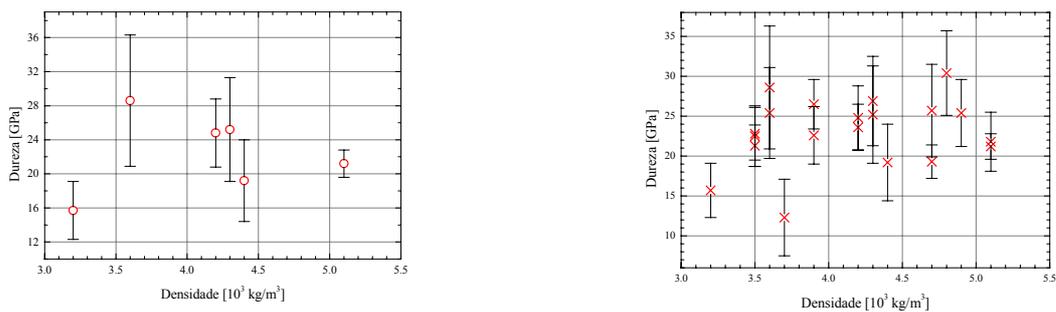


Figura C.4 - Dureza em função da densidade dos revestimentos monolíticos: (a) para os revestimentos que sofreram desgaste no teste de pino sobre disco; (b) para todos os revestimentos.

Na análise efectuada no capítulo 5, verificou-se que revestimentos com maior dureza podem apresentar densidade menor devido à existência de vazios (eventualmente porosidade aberta) que contribuem de um modo mais decisivo para a obtenção de menor densidade que a existência de fases amorfas em revestimentos que revelaram menor cristalinidade. Estes vazios podem ser muito nocivos em termos de corrosão, de modo que deve ser potenciada a produção de revestimentos com dureza superior, sem que o aparecimento de porosidade aberta ou vazios seja favorecido. Além da dureza e resistência ao desgaste, verificou-se que a adesão é boa, mas a tensão residual e a porosidade podem ser demasiado elevadas. Estes aspectos levaram a investir na produção de revestimentos multicamada. Os resultados foram animadores no aspecto da corrosão, mas no aspecto do desgaste pode dizer-se que foram desencorajadores. Neste sentido, as possibilidades abertas através das sugestões i), ii) e iii) do ponto anterior merecem ser exploradas.

3 - Os defeitos detectados nos vários revestimentos podem ser do tipo grânulos ou poros. A quantidade de poros observada foi sempre menor que a quantidade de grânulos. De qualquer modo a existência de poros faz diminuir a resistência à corrosão. Estes poros permitem que a solução agressiva penetre e possa atingir a interface revestimento substrato. A deposição da camada metálica entre o revestimento e o substrato melhora o comportamento dos compósitos, mas não de modo suficiente. Como já foi referido, verifica-se que em grande parte dos revestimentos monolíticos existe penetração da solução electrolítica. Essa penetração é mais ou menos lenta, dependendo do revestimento, mas de um modo geral acontece.

A deposição dos revestimentos multicamada fez diminuir o número de defeitos observáveis na superfície e melhorou o comportamento dos sistemas revestimento/substrato em ambientes quimicamente agressivos. A diminuição do número de defeitos pode ser devida quer ao tipo de revestimento, quer à geometria da câmara de deposição. Estes revestimentos da série DC foram depositados numa câmara com geometria diferente. De um modo geral os revestimentos das séries DC apresentam um menor número de defeitos e estes ocupam uma área menor que os revestimentos da série RF. A melhor resistência à corrosão aquosa dos revestimentos multicamada deve-se essencialmente ao efeito de que qualquer poro numa camada poder ser camuflado (obstruído) pela camada seguinte (ver figura C.5).

No sentido de minorar o número de defeitos nos revestimentos sugere-se a utilização da geometria da câmara de deposição dos revestimentos das séries DC, e a produção de

revestimentos multicamada com espessura superior para as monocamadas, ou ainda depositar revestimentos monolíticos com o substrato em rotação, tal como é sugerido no ponto 1 ii).

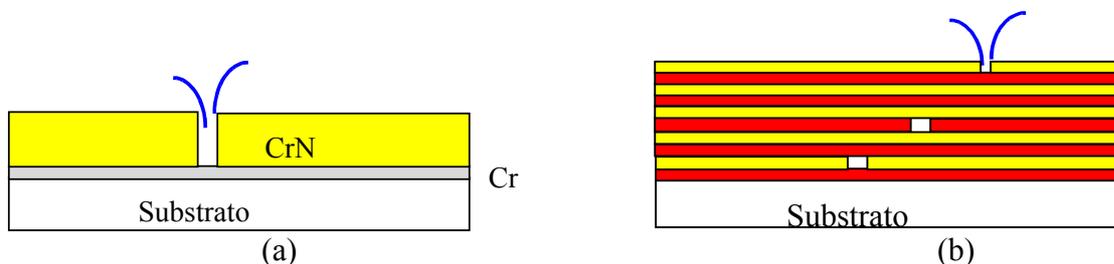


Figura C.5 - Esquema representando a penetração de agentes agressivos através dos poros (a) num revestimento monolítico (simples) ou (b) num revestimento multicamada.

4 – A conjugação de temperaturas medianamente elevadas ($\sim 300\text{ }^{\circ}\text{C}$) e presença de agentes quimicamente agressivos, como o HCl, pode provocar dois mecanismos distintos: a oxidação da superfície do revestimento; a penetração dos agentes corrosivos até à intercamada ou até ao substrato, provocando a reacção entre o ácido e o metal, e causando delaminação do revestimento. Este é o mecanismo principal da corrosão em ambientes agressivos no caso da existência de porosidade aberta.

O mecanismo químico na superfície dos revestimentos baseados no nitrato de crómio será o mecanismo principal de corrosão no caso de não existir porosidade aberta. Nestas situações, acontece essencialmente oxidação da superfície, sendo o azoto substituído por oxigénio. Esta situação dá origem à formação de óxidos ou hidróxido de crómio, ou mesmo oxinitretos de crómio. Este ataque químico provoca danos superficiais, que nas condições do teste de corrosão a quente, descrito nas secções 1.3.3, atingem uma profundidade de 5 a 10 nm.

Por estas razões sugere-se que a camada superficial dos revestimentos deve ser dura, e deve também ser resistente à corrosão. A oxidação da superfície, nos testes a temperatura elevada, não parece ser o efeito mais nocivo nestes sistemas. Os poros são os defeitos que piores consequências podem trazer aos sistemas testados de nitrato de crómio nos vários tipos de corrosão. É muito importante diminuir a possibilidade de formar este tipo de defeitos. No sentido de melhorar o sistema de revestimentos multicamada, principalmente na vertente de resistência ao desgaste, a sugestão 1 ii) pode ser uma alternativa a testar.

5 - A produção de revestimentos multicamada apresenta ganhos significativos em termos de resistência à corrosão, quer seja a corrosão aquosa analisada por processos electroquímicos, quer seja a corrosão em ambientes agressivos em termos de temperatura e agentes quimicamente corrosivos.

Em termos de propriedades mecânicas obtiveram-se piores valores de dureza o que se traduziu também por piores resultados de resistência ao desgaste, analisados pelo teste do pino sobre disco, como se pode confirmar pela figura C.2. O desgaste foi em média mais de três ordens de grandeza superior à dos revestimentos simples de nitreto de crómio, à temperatura ambiente, e cerca de duas ordens de grandeza superior para os testes efectuados à temperatura de 300 °C. Os valores de adesão obtidos pelos testes de indentação deslizante também são piores para os revestimentos multicamada comparativamente com os revestimentos simples de nitreto de crómio.

Os filmes multicamada, além de terem vantagem nos aspectos relacionados com a corrosão, apresentam também vantagens em termos de tensões residuais. Os revestimentos monolíticos de nitreto de crómio podem apresentar tensões bastante elevadas (até -9 GPa) quando depositados com maior bombardeamento iónico.

Sugere-se a produção de revestimentos multicamada com monocamadas mais espessas (1 ii)) ou testar as potencialidades de revestimentos de composição a variar gradualmente ou a inclusão de um terceiro elemento na composição das camadas cerâmicas (1 iii)). De que modo varia a tensão residual neste tipo de revestimento de composição gradativa? Que tipo de comportamento relativamente a propriedades mecânicas e comportamento em meio agressivo terão as amostras de composição gradativa?

6 - Atendendo aos ensaios de desgaste efectuados por pino sobre disco, dir-se-ia que, em condições de processamento de polímeros, as amostras com revestimento multicamada, apresentariam um desgaste muito superior ao das amostras com revestimentos monolíticos. Na realidade, a diferença no desgaste em condições de processamento de plásticos nos revestimentos multicamada quando comparado com os revestimentos monolíticos, não é proporcional à diferença do desgaste medido no teste pino sobre disco. De facto é até semelhante a muitos dos revestimentos monolíticos, existindo um deles que é nitidamente pior (CrN-23).

Provavelmente o desgaste pode ser maior nos revestimentos multicamada devido a uma dureza menor destes revestimentos e também devido a problemas de adesão entre as diversas interfaces. Poderia melhorar-se o desempenho, em termos de desgaste, destes

revestimentos, se a quantidade de interfaces for diminuída, tal como é proposto no ponto 1 ii). Poderia ser induzida uma maior dureza menos afectada pelas monocamadas metálicas e reduzir-se-ia o número de interfaces, minimizando os problemas de adesão. Como o desgaste varia inversamente com a dureza dos revestimentos (figura C.2) e como a dureza aumenta de um modo geral com o bombardeamento iónico durante a deposição, poderia depositar-se estes revestimentos com uma maior polarização do substrato. As tensões não seriam exageradamente elevadas devido às camadas metálicas que provocariam a sua relaxação.

7 - Os ensaios de corrosão electroquímicos (corrosão aquosa), ou em ambiente agressivo (“*corrodkote*” ou a temperatura elevada), mostram um desempenho superior por parte dos revestimentos multicamada. Analisando a superfície das amostras após o teste de processamento de plásticos e contabilizando a área ocupada pelos defeitos, o seu tamanho médio e a quantidade por unidade de área, e comparando estes valores com os que se tinham obtido antes do teste ser efectuado, verifica-se que:

- a área ocupada pelos defeitos observáveis com ampliação de 500× é normalmente maior nos revestimentos monolíticos, em qualquer dos momentos de análise. Após os testes esta área é quase sempre maior;
- a quantidade de defeitos por unidade de área é quase sempre maior para os revestimentos monolíticos;
- a área média dos defeitos diminui fortemente nos revestimentos monolíticos, devido ao aparecimento de inúmeros pontos de corrosão. Essa diminuição não é tão evidente para os revestimentos multicamada porque a quantidade de pontos de corrosão que aparecem é menor.

Se em termos de corrosão, o comportamento dos revestimentos multicamada foi superior ao dos revestimentos monolíticos, nos ensaios em condições de processamento de plásticos, essa tendência parece manter-se, principalmente porque à partida estes revestimentos apresentavam já condições para um comportamento melhor.

8 - A resposta a esta questão parece óbvia. A escolha dos revestimentos depende fortemente da natureza da erosão, seja mecânica ou química. Para contrariar o desgaste mecânico é necessário que os revestimentos sejam duros, como os revestimentos monolíticos de nitreto de cromo. Para contrariar o ataque químico são necessários revestimentos passivos

e com poucos defeitos (porosidade reduzida) e neste caso os revestimentos multicamada são melhores. Em termos de análise dos resultados em condições de processamento, tendo usado um dispositivo que permite um desgaste acelerado das amostras, o comportamento da quase totalidade das amostras revestidas, monolíticas ou multicamada, foi muito superior ao do aço temperado ou das amostras revestidas por crómio duro ou nitruradas.

Há outros ganhos óbvios nomeadamente o do processo de produção por técnicas PVD não ser agressiva ao ambiente.

Em termos técnicos a deposição por pulverização catódica apresenta dificuldades para revestir peças de geometria complexa.

Podem colocar-se problemas em termos económicos, uma vez que os custos são superiores quando comparados com os processos clássicos. O problema dos custos esbate-se ao longo do tempo não só pela longevidade das peças revestidas por técnicas PVD, que revela ser muito superior, mas também pelo facto de se poder generalizar este processo de revestimento para este tipo de aplicação. Em termos económicos talvez uma das maiores vantagens seja o facto de se estar a preservar a Natureza.

Conclusões

A investigação em materiais é excitante. No decorrer do trabalho em sistemas de revestimentos baseados no nitreto de crómio e desenvolvido para a realização desta tese surgiram frequentemente na literatura ideias que podiam trazer respostas a determinados problemas que foram ocorrendo no processo evolutivo que é a investigação em materiais. Algumas dessas sugestões puderam ser experimentadas nos nossos sistemas de deposição, nos revestimentos baseados em nitreto de crómio. Relativamente a outras sugestões, teriam de ser desenvolvidas num trabalho paralelo ou em continuação deste.

Concretamente, em relação aos revestimentos baseados no nitreto de crómio produzidos no âmbito deste tese pode dizer-se que:

Os revestimentos monolíticos ou as camadas de nitreto dos revestimentos multicamada tem uma composição CrN_x , em que $0.90 < x < 1$. Os revestimentos apresentaram um estrutura colunar sendo a sua compacidade dependente das condições de deposição, principalmente do bombardeamento iónico. Os revestimentos são sempre menos densos que o material volumétrico mas depositados com polarização de substrato superior revelaram geralmente uma densidade e uma compacidade das colunas crescente. O facto da densidade

ser menor que o valor encontrado para o CrN na literatura deve-se às fronteiras entre as colunas poderem ser vazios ou material menos estruturado. As próprias colunas contêm grãos cristalinos com dimensão inferior à das colunas, o que significa que nas fronteira dos grão há um arranjo diferente do material, provavelmente amorfo, que faz diminuir a densidade destes filmes.

Os revestimentos multicamada apresentaram também densidade menor que um hipotético revestimento cujas camadas tivessem a densidade volumétrica dos materiais constituintes. Contudo é interessante notar que comparando com os filmes monolíticos, a densidade destes revestimentos não é tão baixa como seria de esperar pelo facto da densidade do titânio ser bastante inferior. Isso pode dever-se ao facto das camadas metálicas poderem ser mais compactas, tendo uma densidade mais próxima do valor para o material volumétrico. Este situação pode ajudar a explicar o melhor comportamento destes revestimentos em ambientes quimicamente agressivos.

A medida do módulo de Young por indentação e por ondas acústicas de superfície (SAW) permitiram entender melhor a estrutura dos revestimentos de nitreto de crómio. Cada uma destas técnicas permitiu medir o módulo de Young dos revestimentos de nitreto de crómio em direcções perpendiculares, sendo os valores obtidos na direcção de crescimento do filme significativamente superiores aos valores obtidos paralelamente à superfície. Estes factos evidenciaram uma diferença na estrutura dos revestimentos para cada uma daquelas direcções. Além destes resultados, os valores máximos de módulo de Young na direcção do crescimento, para pequenas profundidades de indentação, pode ser bastante superior aos valores médios obtidos. Estes valores máximos devem acontecer quando a ponta do indentador incide no centro de uma coluna ou mesmo de um grânulo. As medidas por ondas de superfície mostraram- uma forte atenuação das ondas, o que parece evidenciar a presença de vazios ou de zonas amorfa de menor densidade. Estas zonas devem estar localizados nas fronteiras das colunas.

Os defeitos observados à superfície são maioritariamente do tipo grânulos. Os poros, ou buracos, detectados aparentaram ser posições anteriormente ocupadas por grânulos que por alguma razão não detectada saíram dessas posições. Os revestimentos multicamada apresentaram defeitos em menor número e ocupando uma menor área que os filmes monolíticos. Este é outro factor que pode explicar a melhor resistência à corrosão destes revestimentos.

Em termos cristalinos é evidente a presença de fases CrN, mas não é tão evidente a presença de fases β -Cr₂N. Os picos de difracção aparecem, na maior parte dos casos,

deslocados para os menores ângulos evidenciando tensões residuais de compressão. Somente alguns dos revestimentos depositados com fonte DC mostraram desvios para maiores ângulos. Normalmente são evidentes várias orientações dos cristais de CrN, a não ser no caso os revestimentos depositados sem polarização do substrato que evidenciaram textura. Estes revestimentos com crescimento preferencial tiveram pior comportamento relativamente à resistência ao desgaste e à corrosão.

As tensões residuais calculadas para os revestimentos monolíticos são relativamente elevadas (da ordem dos GPa), como é normal nos revestimentos produzidos por PVD. O aumento do bombardeamento iónico faz aumentar a dureza, o módulo de elasticidade, diminuir o desgaste, mas também aumentar as tensões residuais até níveis muito elevados (~9 GPa). A solução de alternar camadas metálicas com as camadas de nitreto permitiu obter revestimentos com menores tensões residuais, para níveis semelhantes de bombardeamento iónico, mas por outro lado a dureza e a adesão diminuíram e o desgaste aumentou.

A corrosão nos revestimentos testados pode ocorrer de acordo com dois mecanismos: ataque químico na superfície do revestimento e/ou difusão dos agente corrosivo através do revestimento, podendo atingir o substrato. No primeiro caso o revestimento deve ser escolhido de modo a que não favoreça reacções químicas com os agentes corrosivos. E nesse aspecto o nitreto de crómio parece ser suficientemente passivo perante meios agressivos mesmo contendo iões de halogéneos. Os danos observados foram superficiais (~5-10 nm) e essencialmente ocorre oxidação da superfície com a substituição do azoto por oxigénio. O segundo mecanismo é muito mais prejudicial e pode ser evitado se a penetração for impedida. Os revestimentos multicamada mostraram um comportamento bom neste aspecto.

Em situação de processamento, as amostras revestidas mostraram um comportamento muito melhor que o aço temperado, que o aço revestido com crómio electrodepositado ou que o aço nitrurado. Em resumo pode afirmar-se que:

- há um ganho efectivo em termos económicos devido ao incremento do tempo de vida dos componentes do equipamento que possam estar em contacto com o plástico quente (referir ordem de grandeza);
- a qualidade das superfícies revestidas é grande, o que pode significar um ganho em termos da qualidade das superfícies dos produtos fabricados nessas unidades, se o interior do moldes puder ser revestido com estes materiais;

- há um ganho em termos ambientais devido à técnica de produção não ser poluente;
- há um potencial de desenvolvimento muito grande no tipo de revestimentos produzidos por técnicas PVD.

Há algumas dificuldades que podem ser apontadas na implementação desta técnica para níveis industriais:

- dificuldade em revestir componentes com geometria complexa (por exemplo o interior de moldes);
- resistência prevista dos empresários em alterar soluções já testadas e económicas por outras mais evoluídas e que aparentam ser mais caras, apesar de mais limpas do ponto de vista ambiental;
- custos do equipamento de produção de revestimentos.

Relativamente a estas dificuldades, aquela que se pode apresentar mais problemática é a de revestir homogeneamente superfícies complexas. Mesmo que nem todas as peças possam ser protegidas devido à sua forma, há ganhos não negligenciáveis em revestir as outras partes. Uma questão fulcral é a optimização na produção de revestimentos, essencialmente no ponto de vista do desgaste e na eliminação da porosidade aberta. Os custos dos equipamentos, ou das peças revestidas por PVD, pode ser facilmente amortizável devido à longevidade das peças revestidas e por outro lado o seu custo diminuirá com a generalização destes processos de deposição. Cada vez mais a legislação que obriga a proteger o ambiente é mais exigente, o que obriga a que paulatinamente os processos tradicionais de deposição sejam substituídos por processos limpos. Os empresários que mais rapidamente reconverterem os seus processos ou investirem em revestimentos deste tipo poderão ganhar vantagens a médio prazo relativamente aos mais conservadores.

Resta dizer que o trabalho que foi realizado e deu origem a esta tese pode sempre ser evoluído. Durante o processo de realização do trabalho experimental vão surgindo ideias que podem ou não ser ajustáveis ao trabalho que se está a desenvolver. Algumas foram usadas, outras não podiam ser aplicadas, por razões que se prendem com o equipamento, o tempo, ou outras. Na fase de escrita surgem outras sugestões e no momento culminante, a defesa, haverá ideias do modo como se poderia desenvolver o trabalho nos revestimentos baseados no mesmo material ou baseados noutros materiais.