

FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO
Departamento de Engenharia Mecânica e Gestão Industrial



Universidade do Porto

Faculdade de Engenharia

FEUP

Mestrado Integrado em Engenharia Mecânica

Opção de Produção, Desenvolvimento e Engenharia Automóvel

Análise da morfologia e da resistência ao desgaste de revestimentos TiAlSiN efectuados por PVD

Maria de Fátima Gonçalves da Costa Andrade

Orientador FEUP: Professor Doutor António Paulo Monteiro Baptista

Orientador INEGI: Professor Doutor Francisco José Gomes da Silva

Porto, Julho de 2008

RESUMO

Este trabalho consistiu em fazer a análise da morfologia e resistência ao desgaste de revestimentos TiAlSiN por PVD em substratos ferrosos. O revestimento foi efectuado por pulverização catódica “*Sputtering*” em magnetrão. As suas morfologia e qualidade foram avaliadas por Microscopia Electrónica de Varrimento (MEV / SEM) e Rugosimetria. Os testes tribológicos foram realizados num equipamento de micro-abrasão por esfera rotativa e a avaliação do desgaste foi analisada por Microscopia Óptica e Microscopia Electrónica de Varrimento (MEV / SEM + EDS).

O presente trabalho teve como objectivos principais proceder à caracterização da superfície, análise qualitativa da adesão, medição da dureza e análise da resistência ao desgaste de filmes finos de TiAlSiN realizados por PVD (*Physical Vapour Deposition*), pelo método de Deposição Catódica (*Sputtering*), sobre substratos de aço DIN Ck 45 k.

A espessura dos filmes foi analisada por Microscopia Electrónica de Varrimento (*SEM – Scanning Electron Microscopy*) através de cortes em secção, enquanto a morfologia e composição dos filmes foi também analisada por Microscopia Electrónica de Varrimento provida de sistema de micro-análise por Raios-X (*EDS – Energy Dispersive Spectroscopy*). A morfologia e topografia da superfície dos filmes foi analisada com recurso à perfilometria e à Microscopia de Força Atómica (AFM). A micro-dureza dos filmes foi analisada com recurso à micro-indentação Vickers.

O estudo de resistência ao desgaste foi efectuado com base na técnica de micro – abrasão por esfera rotativa, utilizando diferentes partículas abrasivas, tanto em materiais como em granulometria. A análise e identificação dos mecanismos de desgaste foram efectuadas com recurso à Microscopia Óptica e à Microscopia Electrónica de Varrimento.

ABSTRACT

This work is based on the morphology and wear resistance analysis of the TiAlSiN PVD Magnetron Sputtered coatings on ferrous substrates. The morphology and quality were evaluated by Scanning Electron Microscopy (SEM) and Stylus Profilometry. Tribological tests were carried out in a ball-cratering micro-abrasion test rig. Wear behaviour was analyzed by Optical Microscopy and Scanning Electron Microscopy (SEM).

The main objectives of this work were to proceed to the surface characterization, adhesion qualitative analysis, hardness measurement and wear resistance of the TiAlSiN PVD Magnetron Sputtered thin films, on DIN Ck 45 k steel substrates.

The thickness of the films was analyzed by cross-section Scanning Electron Microscopy (SEM), while the morphology and chemical composition of the films were also analyzed by Scanning Electron Microscopy (SEM) with a micro-analysis X-Ray system (*EDS-Energy Dispersive Spectroscopy*). The morphology and topography of the films surface were analyzed by Profilometry and Atomic Force Microscopy (AFM). The micro-hardness of the films was analyzed by micro - indentation Vickers.

The tribological ball-cratering wear tests were carried out using SiC abrasive particles with different granulometries. The analysis and identification of the wear mechanisms were accessed by Optical and Scanning Electron Microscopy.

RÉSUMÉ

Ce travail a consisté en faire l'analyse de la morphologie et de la résistance à l'usure de revêtements TiAlSiN a PVD sur des substrats ferreux. Le revêtement a été réalisé par pulvérisation cathodique "*Sputtering*" sur magnétron. Sa morphologie et la qualité ont été évaluées par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et Rugosimetrie. Les essais tribologiques ont été accomplis dans un équipement de micro-abrasion par sphère rotative et l'évaluation de l'usure a été analysée par Microscopie Optique et Microscopie Electronique à Balayage (MEB).

Le présent travail a eu comme principaux objectifs la caractérisation morphologique et l'analyse de la résistance à l'usure de films fins de TiAlSiN réalisés par PVD (Physique Vapour Déposition), par la méthode de Deposition Cathodique ("*Sputtering*"), sur substrats d'acier DIN Ck 45 k.

L'épaisseur des films a été analysée par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) à travers de coupes, pendant que la morphologie et composition des films ont aussi été analysées par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) avec un système de micro-analyse de Rayons X. La morphologie et la topographie de la surface des films ont été analysées à l'aide de la profilometrie et par Microscopie de Force Atomique (AFM). La micro-dureté des films a été analysée par micro-indentation Vickers.

L'étude de la résistance à l'usure était effectuée par la technique de micro-abrasion par sphère rotative, en utilisant des particules abrasives avec différentes granulometries. L'analyse et l'identification des mécanismes d'usure ont été effectuées par Microscopie Optique et Electronique à Balayage (MEB).

AGRADECIMENTOS

Gostaria de expressar nesta secção, o meu reconhecido e vigoroso agradecimento a todos aqueles que contribuíram para a realização deste trabalho. Entendo no entanto que, pela importância da sua contribuição, devo destacar a colaboração das seguintes individualidades e instituições:

- Ao Professor Doutor António Paulo Monteiro Baptista, por ter acedido ser meu orientador, e ter delineado um tema enquadrado com os meus interesses. Não posso deixar de referir e agradecer a sua excelente orientação, dedicada, ponderada e respeitadora dos interesses, ambições e limitações do candidato. Devo também agradecer a confiança em mim depositada, o apoio técnico concedido na realização deste trabalho.
- Ao Doutor Francisco José Gomes da Silva, pela ajuda concedida, pelo apoio técnico concedido e incentivo dado nos momentos em que o êxito deste trabalho esteve em causa.
- Ao Eng.º Ricardo Alexandre, da empresa “TEandM”, pela colaboração prestada na realização dos revestimentos de TiAlSiN.
- Ao Dr. Rui Rocha do CEMUP, pela colaboração e paciência demonstradas nas análises SEM e AFM.
- Ao Eng.º Avelino Machado pela ajuda concedida na preparação dos substratos.
- Ao Eng.º António Luís, Director do CENFIM - Núcleo de Ermesinde, por ter permitido a realização da rectificação das amostras nas suas instalações.
- Ao Sr. Joaquim Rocha, Monitor do CENFIM, por ter realizado a rectificação das amostras utilizadas neste trabalho.
- À Eng.ª Beatriz, do Departamento de Engenharia Mecânica da FEUP, pela colaboração prestada na realização dos ensaios de Micro-Abrasão.
- Ao Eng.º José Manuel Castanho, do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Coimbra, pela colaboração prestada na realização dos ensaios de “*Scratch-Test*”.
- Ao Eng.º Rui Martinho pela preciosa ajuda prestada em alguns ensaios realizados neste trabalho.
- À minha mãe, pelo apoio constante. Aos meus irmãos, pelo incentivo e apoio para a realização deste trabalho. À Rafaela e à Paula, pela sua amizade, que ajudou a superar momentos mais difíceis.
- Ao meu marido Nuno pelo apoio, incentivo, ajuda e optimismo mostrado nos momentos em que o sucesso deste trabalho era uma dúvida. À minha filha, Mariana, pela privação de convívio e atenção que lhe causei.

ÍNDICE

RESUMO	i
ABSTRACT	ii
RÉSUMÉ	iii
AGRADECIMENTOS	iv
ÍNDICE	v
LISTA DE FIGURAS E DE TABELAS	vii
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	xi
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	2
2.1 Aplicação de Revestimentos	2
2.2 Técnicas de deposição	3
2.3 Deposição em fase de vapor – PVD	3
2.3.1 Método de Evaporação	5
2.3.1.1 Método de Evaporação por Feixe de Electrões	7
2.3.1.2 Método de Evaporação de Deposição por Arco de Vapor	7
2.3.1.3 Método de Evaporação por Resistência	8
2.3.1.4 Método de Evaporação por Indução	8
2.3.2 Método de Projecção Catódica – “Sputtering”	8
2.3.2.1 Efeito do bombardeamento das superfícies	10
2.3.2.2 Configuração da Projecção Catódica	11
2.3.2.3 Pulverização catódica por Magnetron DC	11
2.3.2.4 Vantagens e desvantagens da deposição de filmes por “Sputtering”	12
2.3.2.5 Algumas aplicações da deposição de filmes por “Sputtering”	12
2.4 Métodos de caracterização de revestimentos PVD	13
2.4.1 Métodos de análise da morfologia	13
2.4.1.1 Microscopia Electrónica de Varrimento (MEV / SEM)	13
2.4.1.2 Microscopia de força atómica (AFM)	14
2.4.2 Rugosidade	16
2.4.3 Adesão	18
2.4.3.1 Testes de Riscagem (“Scratch-Tests”)	18
2.4.3.2 Testes de indentação	21
2.4.4 Dureza	22
2.5 Resistência ao desgaste	23
2.5.1 Desgaste Abrasivo	24
2.5.2 Variáveis que podem influenciar os mecanismos de desgaste por abrasão	26
2.5.3 Efeito da dimensão do grão abrasivo	26
2.5.4 Teste da calote	27
3. TRABALHO EXPERIMENTAL	30
3.1 Objectivos do trabalho prático	30
3.2 Planeamento dos trabalhos experimentais	30
3.3 Equipamento utilizado nos trabalhos experimentais	32

3.3.1 Equipamento de deposição PVD	32
3.3.2 Equipamento de microscopia electrónica de varrimento (MEV/SEM).....	32
3.3.3 Equipamento de análise por Microscopia de Força Atómica (AFM).....	33
3.3.4 Equipamento de análise da rugosidade.....	34
3.3.5 Equipamento de análise da adesão por “ <i>scratch-test</i> ”	35
3.3.6 Equipamento utilizado na realização de ensaios tribológicos	36
3.3.7 Equipamento de microscopia óptica.....	38
3.4 Material dos substratos	39
3.5 Preparação e caracterização das amostras	39
3.5.1 Geometria das amostras.....	39
3.5.2 Preparação inicial das amostras.....	40
3.6 Caracterização dos revestimentos de TiAlSiN	40
3.6.1 Análise por SEM e AFM da morfologia da superfície de trabalho das amostras	40
3.6.2 Análise convencional da rugosidade da superfície de trabalho das amostras	41
3.6.3 Análise por Microscopia de Força Atómica da superfície de trabalho das amostras	43
3.6.4 Análise da espessura e morfologia dos filmes de TiAlSiN	45
3.6.4.1 Análise da espessura dos filmes	45
3.6.4.2 Análise da morfologia dos filmes.....	46
3.6.5 Análise da micro-dureza do revestimento de TiAlSiN.....	49
3.6.6 Análise da adesão do revestimento de TiAlSiN ao substrato por “ <i>scratch-test</i> ”	51
3.6.7 Análise da adesão do revestimento de TiAlSiN ao substrato por indentação	56
3.6.8 Análise da resistência ao desgaste do revestimento de TiAlSiN.....	58
3.6.8.1 Condições de ensaio	59
3.6.8.2 Resultados da medição das crateras de desgaste	60
3.6.8.3 Análise das crateras de desgaste.....	65
3.6.8.4 Análise das partículas abrasivas	67
4. CONCLUSÕES	68
5. REFERÊNCIAS	69

LISTA DE FIGURAS E DE TABELAS

FIGURAS

Figura 2.1 Zonas de um sistema tribológico substrato/revestimento [1]

Figura 2.2 Diagrama simplificado das técnicas de realização de revestimentos [1]

Figura 2.3 Diagrama esquemático abreviado de algumas das variantes desenvolvidas com base na técnica PVD / PAPVD [1]

Figura 2.4 Diagrama esquemático do método de revestimento PVD de evaporação [2]

Figura 2.5 Diagrama esquemático do método de revestimento PVD por projecção catódica [2]

Figura 2.6 Esquema do processo de pulverização catódica no regime de **(a)** colisão única; **(b)** colisão em cascata e **(c)** colisão em espiga [7]

Figura 2.7 Esquema genérico de um magnetrão rectangular planar em perspectiva **(a)** e em corte **(b)** [7]

Figura 2.8 Microscopia electrónica de varrimento: diagrama esquemático de uma coluna de um microscópio electrónico de varrimento [3]

Figura 2.9 Esquema do sensor de força no microscópio de força atómica [10]

Figura 2.10 Representação esquemática de comprimentos analisados durante o processo de medição de rugosidade [2]

Figura 2.11 Diagrama de um “*scratch-test*” onde F designa a carga aplicada e F_c a carga crítica correspondente à perda de adesão na interface do revestimento com o substrato [11]

Figura 2.12 Modos de falhas: desgaste, fissuração e delaminação

Figura 2.13 Modos de descolagem durante um “*scratch-test*”, de acordo com a norma BS EN 1071-3: 2005 [14]

Figura 2.14 Classes de qualidade da adesão de acordo com a norma VDI 3198: 1991 [16]

Figura 2.15 Geometria típica do indentador Vickers [2]

Figura 2.16 Indentação Vickers obtida através de uma imagem SEM num filme de TiAlSiN

Figura 2.18 Abrasão a dois corpos e Abrasão a três corpos

Figura 2.19 Representação esquemática do micro-mecanismo de abrasão: micro-sulcamento [21]

Figura 2.20 Representação esquemática do micro-mecanismo de abrasão: micro-corte [21]

Figura 2.21 Representação esquemática do micro-mecanismo de abrasão: micro-lascamento [21]

Figura 2.22 Representação da calote e das medidas para o cálculo da espessura do revestimento

Figura 2.23 Representação da calote e das medidas para o cálculo da espessura do revestimento e do coeficiente de desgaste

Figura 3.1 Fluxograma de orientação para os trabalhos práticos

Figura 3.2 Aspecto geral do equipamento SEM FEI, modelo QUANTA 400 FEG

Figura 3.3 Aspecto geral do equipamento de AFM VEECO, modelo MULTIMODE

Figura 3.4 Aspecto geral do rugosímetro portátil MAHR, modelo PERTHOMETERT M2

Figura 3.5 Máquina de realização de “*scratch-tests*” CSEM REVETEST

Figura 3.6 Aspecto geral do equipamento *PLINT TE66 MICRO-SCALE ABRASION TESTER*, instalado no Laboratório do CETRIB - FEUP

Figura 3.7 Vista de pormenor do veio de accionamento, e zona de contacto entre a esfera e a amostra

Figura 3.8 Vista geral e de pormenor do microscópio óptico OLYMPUS BX51M usado neste trabalho

Figura 3.9 Geometria das amostras utilizadas

Figura 3.10 Aspecto da morfologia da superfície dos substratos obtida por SEM (a) e aspecto da textura da superfície (b), obtida por AFM, após rectificação da superfície

Figura 3.11 Aspecto de um dos perfis obtidos na análise por perfilometria da superfície do substrato, após rectificação

Figura 3.12 Aspecto dos perfis de distribuição de alturas (a) e da curva das áreas projectadas (*Abbott - Firestone*) (b)

Figura 3.13 Imagem resultante da análise efectuada por Microscopia de Força Atómica sobre a superfície de uma amostra revestida com TiAlSiN (Área de análise: 10 x 10 μ m)

Figura 3.14 Imagem resultante da análise efectuada por Microscopia de Força Atómica sobre a superfície de uma amostra revestida com TiAlSiN (Área de análise: 50 x 50 μ m)

Figura 3.15 Imagens resultantes da observação da secção, em corte, de uma amostra revestida com TiAlSiN

Figura 3.16 Imagens resultantes da observação da morfologia e tipologia de crescimento de um filme de TiAlSiN

Figura 3.17 Imagens resultantes da observação da morfologia de um filme de TiAlSiN

Figura 3.18 Imagens resultantes da observação de algumas das indentações efectuadas a 0.245N (a) e 0.49N (b)

Figura 3.19 Imagem dos três sulcos efectuados por “*scratch-test*” sobre um filme de TiAlSiN (a), segundo a direcção transversal às estrias deixadas pela rectificação, com destaque para alguns fenómenos como o início da actuação da carga (b), o início das falhas coesivas (c), o início das falhas adesivas (d) e a generalização de falhas adesivas (e)

Figura 3.20 Primeira falha coesiva, registada quando estava aplicada uma carga de 17N (direcção transversal)

Figura 3.21 Primeira falha adesiva, registada quando estava aplicada uma carga de 25N (direcção transversal)

Figura 3.22 Primeira falha coesiva (seta superior), registada para uma carga normal de 15N e falhas subsequentes (direcção longitudinal)

Figura 3.23 Primeira falha adesiva, aos 26N de carga normal (direcção longitudinal)

Figura 3.24 Indentação efectuada com um indentador Rockwell, com uma carga de 30Kgf, sendo observada com uma ampliação de 200 vezes

Figura 3.25 Pormenor da inentação efectuada com 100Kgf, sendo utilizada uma ampliação de 200 vezes

Figura 3.26 Gráfico que representa o volume de material removido tanto nos substratos não revestidos como nos substratos providos de revestimento de TiAlSiN, para cada conjunto de parâmetros de ensaio

Figura 3.27 Representação dos resultados correspondentes ao volume removido nas amostras não revestidas, para cada conjunto de parâmetros de ensaio e para cada tipo de granulometria de abrasivo, estando representada a respectiva tendência através de regressão linear

Figura 3.28 Representação dos resultados correspondentes ao volume removido nas amostras revestidas a TiAlSiN, para cada conjunto de parâmetros de ensaio e para cada tipo de granulometria de abrasivo, estando representada a respectiva tendência através de regressão linear

Figura 3.29 Gráfico que representa o Coeficiente de Desgaste tanto nos substratos não revestidos como nos substratos providos de revestimento de TiAlSiN, para cada conjunto de parâmetros de ensaio

Figura 3.30 Aspecto da cratera correspondente ao ensaio de 500 ciclos com abrasivo F1200 SiC (a), da qual é mostrado também o detalhe superior (b)

Figura 3.31 Aspecto da zona de saída das crateras efectuadas com abrasivo F1200 SiC (a, b), F1000 SiC (c) e F800 SiC (d)

Figura 3.32 Aspecto da geometria das partículas abrasivas das diversas granulometrias utilizadas: F1200 (a), F1000 (b) e F800 (c)

TABELAS

Tabela 3.1 Composição química do aço utilizado como substrato

Tabela 3.2 Valores obtidos na medição da rugosidade do substrato através de AFM

Tabela 3.3 Valores obtidos na medição da rugosidade do substrato através de perfilometria

Tabela 3.4 Rugosidade da superfície de trabalho das amostras revestidas a TiAlSiN

Tabela 3.5 Rugosidade da superfície de trabalho, obtida por Microscopia de Força Atómica, sobre as amostras revestidas a TiAlSiN, para uma área de 10 x 10 μ m

Tabela 3.6 Rugosidade da superfície de trabalho, obtida por Microscopia de Força Atómica, sobre as amostras revestidas a TiAlSiN, para uma área de 50 x 50 μ m

Tabela 3.7 Resultados obtidos na análise da micro-dureza dos filmes de TiAlSiN

Tabela 3.8 Registo da carga à qual se registaram falhas de coesão ou de adesão nos filmes de TiAlSiN, segundo ensaios de “*scratch-test*” efectuados na direcção longitudinal e transversal à textura da superfície

Tabela 3.9 Dimensões médias das partículas utilizadas neste trabalho

Tabela 3.10 Resultado médio do diâmetro das crateras deixadas sobre as amostras de aço não revestidas, após os ensaios de micro-abrasão

Tabela 3.11 Resultado médio do diâmetro das crateras deixadas sobre as amostras de aço revestidas a TiAlSiN, após os ensaios de micro-abrasão

Tabela 3.12 Resumo dos valores calculados para a distância de deslizamento, volume de material removido e taxa de desgaste, tanto no substrato como no substrato provido de revestimento de TiAlSiN

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

ABREVIATURAS

AFM – Atomic Force Microscopy
AISI – American Iron and Steel Institute (New York)
ASTM – Sociedade Americana para Testes de Materiais
ASME – American Society of Mechanical Engineers
BS - British Standard
BSI - British Standard Institution
CEMUP – Centro de Materiais da Universidade do Porto
CETRIB – Unidade de Tribologia e Manutenção Industrial
CVD – Chemical Vapour Deposition
DC – Direct Current
CNOMO – Comité de Normalisation des MOyens de production
DEM – Departamento de Engenharia Mecânica
DIN - Deutches Institut für Normung
EA – Emissão Acústica
EDS – Energy Dispersive Spectroscopy
EDX– Energy Dispersive X-Ray Analysis
EN- European Norm
ETV – Evaporação Térmica em Vácuo
ESEIG – Escola Superior de Estudos Industriais e de Gestão
FEUP – Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto
FEPA – Federation of European Producers of Abrasives
IBAD – Ion Beam Assisted Deposition
INEGI – Instituto de Engenharia Mecânica e Gestão Industrial
ISE – Indenter Size Effect
ISEP – Instituto Superior de Engenharia do Porto
ISO - International Organization for Standardization
JIS – Japanese Industrial Standards
MEV – Microscopia Electrónica de Varrimento
NITAL – Reagente químico composto por ácido nítrico e álcool
PAPVD – Plasma-Assisted Physical Vapour Deposition
PVD – Physical Vapour Deposition
SEE – Secondary Electron Emission Spectroscopy
SEM – Scanning Electron Microscopy
SFM – Scanning Force Microscopy
SiC – Carboneto de Silício
VDI – Verein Deutscher Ingenieure

SÍMBOLOS

D	Diâmetro da calote
d_e	Diâmetro da esfera
E_0	Energia
F	Força
F_n	Força normal aplicada
K	Coefficiente de desgaste
L	Comprimento/ distância percorrida
L_{c1}	Início de falha coesiva
L_{c2}	Início de falha adesiva
L_e	Comprimento de base ou cut-off
L_v	Comprimento inicial de palpagem
L_m	Comprimento de cálculo
L_n	Comprimento final de palpagem
L_t	Comprimento total de palpagem
M	Linha média
Mo	Molibdénio
R	Raio da esfera
R_a	Rugosidade média aritmética
R_c	Raio de curvatura
R_m	Máxima altura pico/vale
R_p	Rugosidade média geométrica
R_z	Profundidade média da rugosidade
R_{3z}	Profundidade média selectiva da rugosidade
S_c	Rigidez de contacto
S_f	Factor de forma
s	Espessura
T	Temperatura / Profundidade total de Penetração
Ta	Tântalo
V	Volume de material removido
W	Carboneto de Tungsténio
$Z(x)$	Altura de referência para a curva de <i>Abbott-Firestone</i>

1. INTRODUÇÃO

Em muitos casos, existe uma necessidade quase absoluta de se terem propriedades substancialmente diferentes, e por vezes até antagónicas, entre as superfícies e o núcleo de determinados componentes. Normalmente, e devido à sua vulnerabilidade natural, as superfícies requerem propriedades muito específicas, principalmente em termos de aspecto, resistência à corrosão, atrito e de desgaste. Depressa se percebeu que a aplicação de um material mais nobre em todo o componente, nem sempre resolvia da melhor forma os problemas sentidos, e se tornava uma solução demasiado dispendiosa para poder ser aplicada de forma generalizada. Surgiu assim a necessidade de aplicação de revestimentos.

O desenvolvimento tecnológico generalizado, associado a técnicas de caracterização cada vez mais precisas, permitiu que a evolução em termos dos revestimentos se acentuasse profundamente nas últimas décadas.

Neste trabalho, e após esta introdução, é apresentada uma revisão bibliográfica, onde são apenas listadas e descritas as técnicas de revestimento por PVD, dando especial ênfase à técnica “Sputtering” por ser esta a técnica utilizada no trabalho experimental. Os métodos de caracterização dos revestimentos PVD e a resistência ao desgaste desses revestimentos, são também focados neste capítulo.

O capítulo seguinte foi dedicado ao trabalho experimental, desenvolvido em locais tão diferentes como a TEandM, FEUP, INEGI, CEMUP, ISEP, ESEIG e DEM da UNIVERSIDADE DE COIMBRA. Neste capítulo são descritos os diversos passos dados para a realização do trabalho prático. São apresentados os equipamentos utilizados nas várias fases percorridas e feita a descrição dos ensaios e análises efectuadas, com o objectivo de proceder à caracterização da morfologia e resistência ao desgaste do revestimento utilizado (TiAlSiN).

Para cumprir essa meta foram efectuadas análises da espessura e morfologia do revestimento através de SEM e AFM. Foram também realizados ensaios de rugosidade, micro-dureza, adesão e desgaste por micro-abrasão, sendo apresentados os respectivos resultados e algumas justificações para esses mesmos resultados.

Finalmente, são apresentadas as conclusões.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Aplicação de Revestimentos

Com vista à resolução de problemas como a corrosão e o desgaste, tendo por objectivo a melhoria do tempo útil dos componentes mecânicos e o aumento da segurança desses mesmos componentes, verificou-se a necessidade por parte da indústria de desenvolver técnicas de protecção de superfícies, que constituíssem um verdadeiro valor-acrescentado em termos de resistência *versus* custo.

Assim, tirando partido dos avanços verificados nos sistemas electrónicos de controlo, foram desenvolvidas diversas técnicas que permitiram alterar as propriedades de resistência ao desgaste das superfícies, através da deposição de filmes finos ultra duros, designados normalmente de uma forma genérica por revestimentos.

A utilização de revestimentos permite dispor das propriedades requeridas para as superfícies nos locais onde são mais necessárias, dissociando-as claramente das propriedades do núcleo, quando isso se torna necessário. Além disso, os revestimentos passaram a permitir a obtenção de propriedades triboquímicas até esse momento nunca atingidas.

A aplicação de revestimentos consiste essencialmente na deposição de um material previamente seleccionado sobre um substrato. O material escolhido para o revestimento varia em função das características que se pretendem implementar na superfície e do material do substrato. Para que se consiga alcançar os objectivos pretendidos, a superfície revestida deve apresentar uma série de propriedades que combinem perfeitamente. Assim, poderemos considerar que uma superfície revestida pode ser representada por:

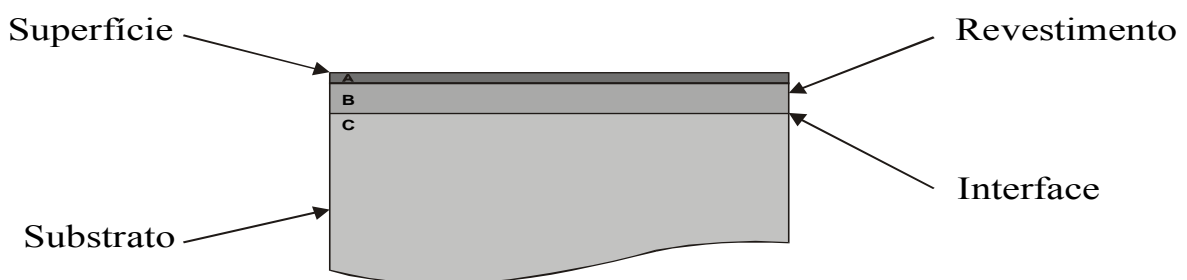


Figura 2.1 Zonas de um sistema tribológico substrato/revestimento [1]

A superfície deste sistema deverá possuir baixa rugosidade, elevada resistência ao corte e ser quimicamente inerte. É fundamental que na interface deste sistema haja uma forte adesão e elevada resistência ao corte. Deverá existir coerência entre as propriedades de condutividade térmica, coeficiente de expansão térmica, dureza, tenacidade e elasticidade do substrato e do revestimento para que este sistema possua características tribológicas convenientes [1].

2.2 Técnicas de deposição

Existem várias técnicas de deposição para a realização de revestimentos. Alguns dos sistemas utilizados actualmente para este efeito estão indicados na figura 2.2 onde poderá ser identificado o processo PVD utilizado no trabalho experimental.

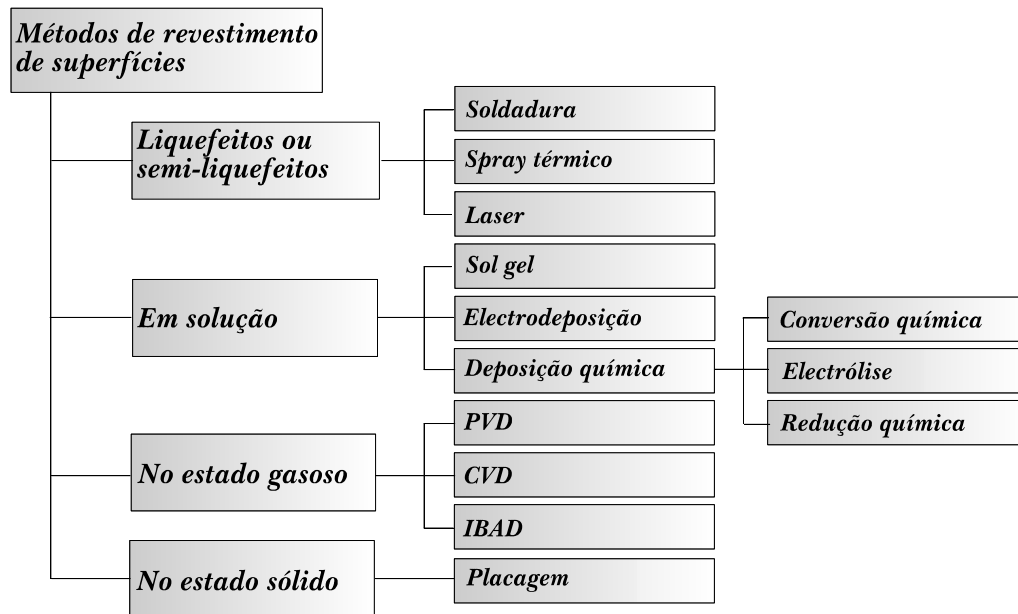


Figura 2.2 Diagrama simplificado das técnicas de realização de revestimentos [1]

A variedade de métodos referidos na figura 2.2, e ainda todas as suas variantes, aliados a um número sempre crescente de materiais utilizados como revestimentos, permite a obtenção de um vasto conjunto de filmes com as mais diversas propriedades de estrutura, morfologia, espessura e dureza [2].

Atendendo aos objectivos e tema deste trabalho, os revestimentos PVD irão merecer, seguidamente, um tratamento mais detalhado.

2.3 Deposição em fase de vapor – PVD

Os processos de revestimento por PVD baseiam-se na atomização ou vaporização da matéria de uma fonte sólida, normalmente designada por alvo, fazendo a transferência desse material até ao substrato, onde se irá formar uma película de revestimento. Este processo realiza-se dentro de uma câmara de deposição sujeita ao vácuo e permite obter revestimentos com elevada pureza, praticamente isentos de defeitos do ponto de vista metalúrgico ou físico.

Em geral o processo PVD, apresenta inúmeras vantagens, das quais se podem destacar as seguintes [2]:

- As estruturas obtidas por este processo podem diferir substancialmente, para melhor, das obtidas por processos metalúrgicos
- Possibilidade de coexistência de fases metálicas completamente imiscíveis por outros processos, numa película com apenas alguns micrometros de espessura
- A pureza dos materiais depositados é muito elevada
- Possibilidade de proceder a uma pré-limpeza dos substratos
- Possibilidade de proceder a um tratamento superficial de nitruração iónica, por exemplo, integrado no ciclo destinado ao revestimento
- Controlo das estruturas dos filmes depositados
- Possibilidade de depositar ligas
- Possibilidade de depositar multi-camadas nanométricas
- Possibilidade de realização de filmes multi-graduados, com densidades de constituintes variável ao longo da espessura do revestimento
- Uniformidade da espessura de revestimento depositado, possibilitado pela rotação do suporte de substratos
- Deposição de uma vasta gama de materiais, numa variada gama de substratos, tanto condutores como não condutores eléctricos
- Possibilidade do controlo da taxa de deposição
- Possibilidade de variar as propriedades dos filmes, desde a interface com o substrato até à superfície, ao longo do processo de deposição.

Para obter as características anteriormente referidas apareceram várias soluções dentro do processo PVD, tendo como principal diferença a forma como as partículas são aceleradas a partir do alvo em direcção ao substrato. Assim, como se pode verificar na figura 2.3, este processo assume duas formas principais: a evaporação e a projecção catódica (“*Sputtering*”) [3].

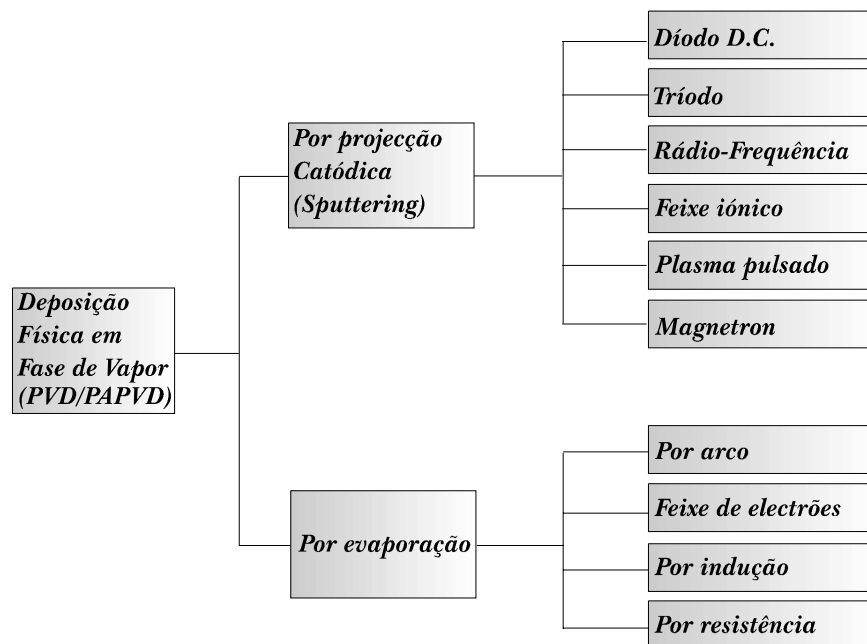


Figura 2.3 Diagrama esquemático abreviado de algumas das variantes desenvolvidas com base na técnica PVD / PAPVD [1]

2.3.1 Método de Evaporação

A evaporação é uma técnica que consiste em aquecer o material a ser depositado a uma temperatura na qual a sua pressão de vapor seja bastante alta, até que as partículas se difundam do alvo para a câmara de deposição. A temperatura de evaporação é bastante reduzida pelo facto do sistema estar a baixíssimas pressões, muito menor do que a pressão atmosférica. Isso acontece porque a pressão de vapor do material decresce com a diminuição da pressão a que está sujeito. Existe, assim, um fluxo de material do alvo em direcção aos substratos. Para que a deposição seja eficiente, é importante que a concentração do gás residual no interior da câmara de deposição seja suficientemente baixa de modo a que o caminho livre médio das partículas à pressão a que se encontra o sistema seja muito maior que a distância alvo - substrato. Para uma molécula deixar a superfície do material, é necessário que a energia cinética correspondente à componente perpendicular à superfície, seja maior que a necessária para manter as forças inter moleculares. A energia cinética aumenta com a temperatura e desta forma a evaporação ocorre, com a perda de energia interna do material sendo suprida continuamente pelo sistema de deposição. Ao encontrar a superfície do substrato que está a uma temperatura menor, as partículas condensam e formam o filme. Deve ser notado que neste processo, devido à trajectória assumida pelas moléculas gasosas no interior da câmara, só é possível efectuar deposições em que os substratos estejam directamente expostos ao material do alvo, sendo necessário um bom sistema de vácuo para garantir a pureza do material depositado [4].

As partículas libertadas do alvo viajam no espaço com suas respectivas velocidades ao longo de uma linha recta, até colidir com uma outra partícula ou atingir o substrato. A figura 2.4 mostra esquematicamente esse processo.

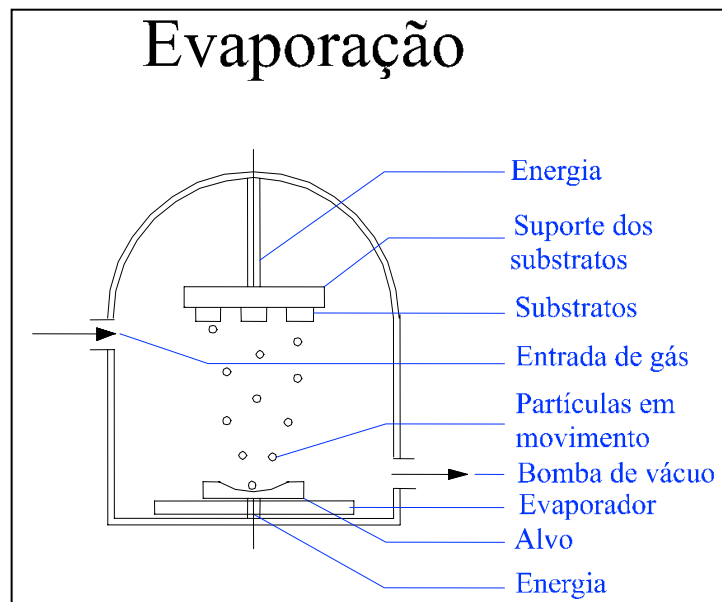


Figura 2.4 Diagrama esquemático do método de revestimento PVD de evaporação [2]

Tendo em conta o referido anteriormente, o processo de evaporação é composto, assim, por quatro etapas essenciais [5]:

- Evaporação: passagem da fase de condensação (sólida ou líquida) à fase gasosa;
- Transferência de moléculas evaporadas desde o alvo até ao substrato;
- Condensação do vapor sobre o substrato;
- Crescimento das camadas de filme sobre o substrato.

Este processo tem vantagens tais como:

- Podem ser depositados filmes de alta pureza, devido ao alto vácuo a que se encontra o interior da câmara;
- O substrato acaba por ser menos sacrificado na primeira fase de deposição, pelo facto da energia das partículas projectadas a partir do alvo ser muito menor do que na deposição catódica;
- A fonte de material a ser vaporizado pode ser um sólido em qualquer forma e grau de pureza;
- Apresenta elevadas taxas de deposição;
- Menor tendência para um aquecimento não intencional dos substratos;
- Quando a evaporação é provocada pelo aquecimento de um filamento de W, o equipamento é económico, simples e seguro de operar;
- A taxa de deposição é fácil de monitorizar e controlar;
- É o menos caro dos processos de PVD.

Apresenta também algumas desvantagens:

- Não é possível limpar as superfícies '*in situ*' antes da deposição, utilizando o mesmo processo, como na técnica de projecção catódica;
- O filme é mais difícil de controlar do que através de outros processos;
- Muitas combinações e composições de liga são depositadas com alguma dificuldade;
- Existem poucas variáveis de processo disponíveis para controlo das propriedades do filme;
- Poderão existir danos provocados por raios-X, provenientes do feixe de electrões utilizado no sistema de evaporação;
- A rugosidade do filme torna-se mais difícil de controlar;
- Podem existir no sistema de deposição elevadas cargas de calor;
- Não se conseguem fazer evaporar alguns materiais refractários por este processo;
- Geralmente são exigidas câmaras de vácuo de grande volume para manter uma distância apreciável entre a fonte e o substrato.

Existem várias maneiras pelas quais o aquecimento por evaporação PVD pode ser conseguido. De seguida serão descritas de forma muito resumida algumas dessas técnicas, não dando mais profundidade ao tema por não ser esta a técnica utilizada para a obtenção dos filmes utilizados no presente trabalho.

2.3.1.1 Método de Evaporação por Feixe de Electrões

Este processo baseia-se na conhecida técnica de Evaporação Térmica em Vácuo (ETV). No entanto, neste caso, o material fundido não entra em contacto directo com o cadinho (ao contrário da evaporação térmica resistiva), o que permite a evaporação de películas finas com um grau de contaminação bastante baixo. Por outro lado, esta técnica permite a evaporação de materiais ou ligas com razões de evaporação bastante elevadas (superiores a 100 Å/s), o que não é possível com os sistemas de evaporação térmica resistiva, para além de se ter um controlo bastante preciso nos parâmetros da evaporação.

O feixe de electrões produzido no canhão tem elevada energia (cinética), a qual é transformada em calor quando o feixe embate na superfície do material existente no cadinho, podendo fundir e evaporar (ou sublimar) qualquer tipo de material ou liga.

O feixe de electrões é gerado a partir de um filamento em vácuo, por onde se faz passar uma pequena corrente, ficando incandescente. Quando este é sujeito a um elevado campo eléctrico, os electrões desse filamento são extraídos de acordo com a sua função - trabalho (as tensões requeridas para a extracção dos electrões variam normalmente entre os 5000 e os 30.000 V), colimando-os de modo a formar um *feixe*. Este é depois conduzido através de campos magnéticos e eléctricos até ao cadinho, sendo focado (concentrado) na superfície do material a evaporar. Como o cadinho é refrigerado, o material que fica fora da incidência do feixe não é fundido, o que permite que com esta técnica de evaporação os problemas de contaminação pelo cadinho sejam eliminados.

Um canhão de electrões opera de forma similar ao cátodo de um tubo de raios catódicos. Com uma pressão na câmara tipicamente inferior a 10^{-4} mbar, um filamento (geralmente de tungsténio) é aquecido até ficar incandescente, fazendo com que sejam emitidos electrões em todas as direcções. O filamento está colocado numa ranhura existente no cátodo, o qual está ligado ao terminal negativo de uma fonte de alta tensão. Os electrões que são emitidos para a parte de trás do cátodo são repelidos devido à carga negativa, mas os que são emitidos para a parte da frente são acelerados pelo campo eléctrico, depois deflectidos de 270° (por acção de duas bobinas magnéticas) e focados na superfície do substrato a ser revestido.

2.3.1.2 Método de Evaporação de Deposição por Arco de Vapor

A deposição por arco foi usada durante muitos anos como um meio de vaporizar carbono atravessando simplesmente um arco através de dois eléctrodos de carbono. Recentemente esta técnica é usada para evaporar metais como o titânio, e tem a vantagem de não formar depósito, o que leva a que os evaporadores possam ser colocados com qualquer orientação, incluindo a invertida [1].

Na deposição por arco de vapor, a evaporação da fonte de vapor dá-se através da vaporização de um ânodo ou cátodo de baixa voltagem, através de um arco eléctrico de alta voltagem em vácuo ou gás de baixa pressão. A configuração habitual é a de um arco catódico onde a evaporação se dá através de um arco que se move por cima de uma superfície catódica sólida.

Na configuração anódica, o arco é usado para derreter o material da fonte. O material vaporizado é ionizado à medida que atravessa um arco de plasma de forma a formar iões carregados do material do filme. No processo de vaporização por arco, podem ser formados glóbulos fundidos (macros) que se depositam no substrato. Para evitar este problema, pode ser usado um tubo de plasma para dobrar as partículas carregadas para fora da linha-de-visão da fonte, sendo os macros depositados nas paredes do tubo.

2.3.1.3 Método de Evaporação por Resistência

O método de Evaporação por Resistência é geralmente usado para o revestimento de filmes finos. Os materiais de fonte são evaporados por um filamento aquecido, geralmente feito de metais refractários como W, Mo, ou Ta, com ou sem camadas cerâmicas. Para o aquecimento indirecto são usados cadinhos de quartzo, grafite, alumínio, berílio, nitrato de boro, ou zircónio [6].

A evaporação por resistência apresenta várias restrições:

- Metais refractários não podem ser evaporados devido ao seu alto ponto de fusão;
- A evaporação do material do filamento pode contaminar o filme;
- Não se consegue controlar com precisão a espessura do filme;
- Não se consegue controlar a composição de ligas.

2.3.1.4 Método de Evaporação por Indução

Neste método, o aquecimento é produzido por uma fonte de rádio frequência. O cadinho que suporta o material fonte normalmente é de nitrato de boro, envolto numa bobina arrefecida à qual se aplica o sinal de rádio frequência. Este sistema não produz radiação ionizante mas tem a desvantagem do contacto directo entre o material da fonte e o cadinho, o que pode provocar a contaminação do filme depositado.

2.3.2 Método de Projecção Catódica – “*Sputtering*”

Na deposição de filmes finos por PVD, uma das técnicas mais utilizada é o “*Sputtering*” ou Projecção Catódica. Este é um processo físico muito simples, versátil e muito flexível no que se refere a mudanças de parâmetro de deposição. Só recentemente foi conhecida a verdadeira natureza desta técnica e definido e modelado o seu processo. Muito do conhecimento aplicado nesta técnica teve como origem o trabalho de Gruntrenschulze nos anos 20 e 30 e de Wehner *et al.* nos anos 50 e 60, que reconheceram um número de efeitos que só poderiam ser explicados por um processo de deposição catódica [4].

Para esta técnica de deposição é necessário como equipamento um ou mais alvos de um mesmo material ou de diferentes materiais a depositar, substratos, um sistema de criação e aceleração de iões, um sistema de vácuo para produzir as condições de pressão exigidas no

interior da câmara para a deposição, e um sistema de manipulação de gases para introduzir na câmara os gases que irão constituir a atmosfera de pulverização.

No método de projecção catódica, a ejeção do material a partir da fonte é provocada pelo bombardeamento da superfície do alvo por um gás iónico, acelerado por uma diferença de potencial aplicada entre o alvo e o substrato. Partículas de dimensão atómica provenientes do alvo são projectadas como resultado da energia cinética transmitida pelos iões de gás que incidiram sobre o alvo. Estas partículas projectadas atravessam a câmara de deposição e vão depositar-se violentamente sobre o substrato, ou sobre outras partículas já anteriormente projectadas, permitindo assim uma melhor compactação das partículas já presentes sobre o substrato [2].

O rendimento de pulverização é dado pela razão entre o número de átomos removidos da superfície do alvo por cada partícula incidente, e depende da união química dos átomos do alvo e da energia transferida através da colisão [4].

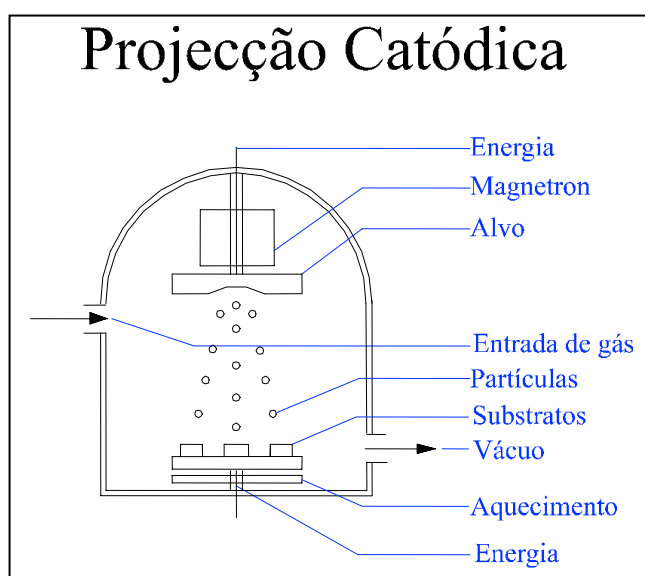


Figura 2.5 Diagrama esquemático do método de revestimento PVD por projecção catódica [2]

Através deste processo poderão ser obtidos filmes multicamada, de forma directa, através da utilização de mais do que um alvo de mais do que um material. Neste caso, as peças a revestir são animadas de movimento de rotação dentro da câmara, ficando mais expostas a cada um dos diferentes alvos durante um determinado período de tempo, o que irá permitir a obtenção de camadas sucessivas de cada um dos materiais utilizados como alvo. Estas camadas poderão, por vezes, assumir espessuras nanométricas.

Torna-se ainda possível efectuar filmes multi-graduados, nos quais a primeira camada é formada por um material ou liga, variando a sua composição ao longo da espessura para outro material ou liga. Estes filmes são realizados em contínuo, ou seja, sem paragem do processo, fazendo com que cada alvo trabalhe um determinado período de tempo e projecte o material correspondente em cada fase de deposição pretendida.

A espessura dos filmes é controlada através do tempo de deposição programado, após conhecida a taxa de deposição característica para cada tipo de material a depositar e para cada conjunto de parâmetros de deposição a utilizar.

2.3.2.1 Efeito do bombardeamento das superfícies

As partículas bombardeadas podem penetrar fisicamente na superfície e os efeitos da colisão podem ser sentidos também nas regiões perto da superfície [4]. Esses efeitos podem ser os seguintes [7]:

- O ião é reflectido e neutralizado neste processo
- São emitidos electrões secundários devido ao impacto iónico
- O ião arranca átomos do alvo
- O ião é implantado no alvo com ou sem ejeção simultânea de átomos.

Os processos que ocorrem na superfície e na região próxima da superfície são mostrados na figura seguinte:

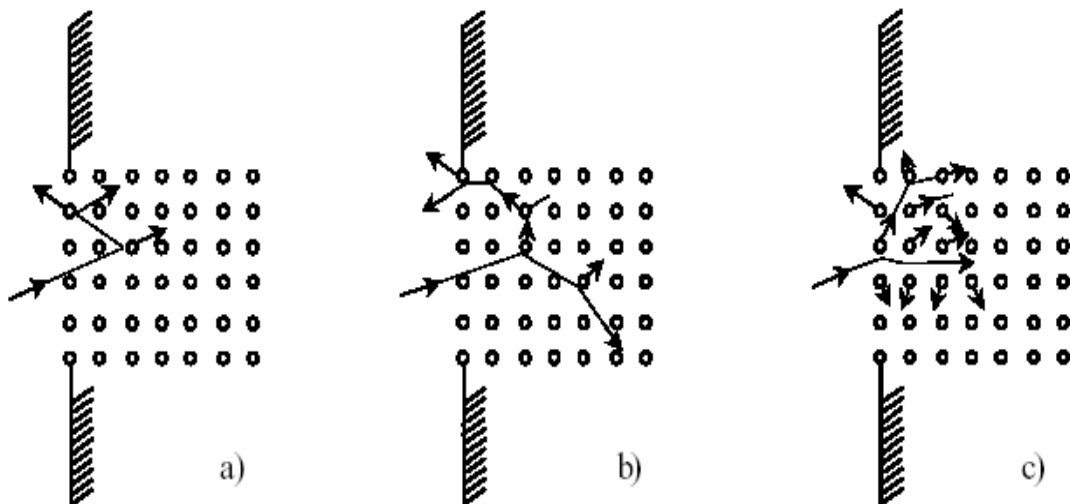


Figura 2.6 Esquema do processo de pulverização catódica no regime de (a) colisão única; (b) colisão em cascata e (c) colisão em espiga [7]

Como se pode observar na figura, existem três situações que se podem distinguir [7]:

- Colisão única: os íons bombardeados transferem pequenas quantidades de energia para os átomos do alvo, os quais, depois de sofrerem um pequeno número de colisões, são arrancados da superfície se a energia for suficiente para superar as forças de ligação.
- Colisão em cascata linear: os átomos são afastados da sua posição de equilíbrio e têm energia suficiente para gerar colisões secundárias. A densidade espacial do movimento dos átomos é pequena.
- Colisão em espiga: os átomos também são afastados da sua posição de equilíbrio e têm energia suficiente para gerar colisões secundárias. No entanto, neste caso, a densidade espacial de movimento é extensa.

2.3.2.2 Configuração da Projecção Catódica

A forma mais comum de projecção catódica, é o sistema baseado em plasma, onde os iões positivos contidos no plasma são acelerados para o alvo que está a um potencial negativo relativamente ao plasma. Quando estão a baixas pressões, estes iões alcançam a superfície do alvo com a energia obtida pela diferença de potencial entre a superfície e o ponto no campo magnético onde o ião é formado. A altas pressões, o ião sofre colisões físicas de mudança de carga para formar um espectro de energia de iões e neutrões que vão colidir com a superfície do alvo.

Dos vários tipos de formas de deposição catódica que podemos encontrar será aqui apenas abordada a pulverização catódica por magnetrão, por ter sido este o método utilizado para a produção do revestimento utilizado no trabalho experimental.

2.3.2.3 Pulverização catódica por Magnetração DC

No processo de “*Sputtering*” por descarga incandescente, os electrões que são retirados do cátodo são acelerados para longe deste, mas não se verifica a devida eficácia na contenção das partículas pela descarga, resultando em baixas taxas de deposição e de ionização do plasma. Devido a este facto, foi desenvolvida uma aplicação utilizando um campo magnético gerado por um magnetrão.

A principal vantagem da pulverização catódica por magnetração, consiste em formar um plasma denso perto do cátodo, a baixas pressões, para que os iões possam ser acelerados do plasma para o cátodo sem que haja perda de energia durante as colisões físicas e de mudança de carga. Assim, obtemos uma taxa de deposição elevada com um potencial no alvo mais baixo do que o que obtemos com a deposição por descarga incandescente DC [4].

Das várias configurações de magnetração existentes, a mais usual é a configuração rectangular planar, a qual exige alvos com geometria adequada.

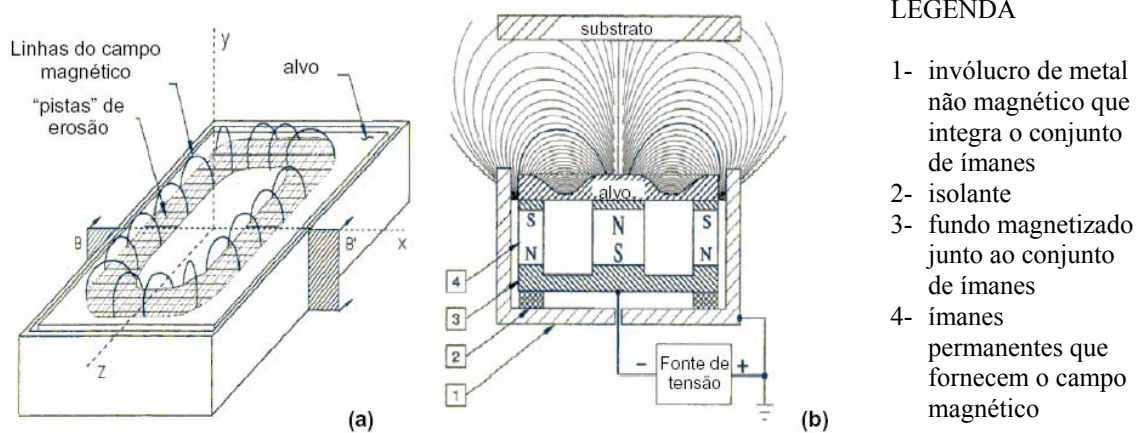


Figura 2.7 Esquema genérico de um magnetração rectangular planar em perspectiva (a) e em corte (b) [7]

Na Figura 2.7 também se pode observar uma zona denominada de “pistas de erosão”. Esta zona forma-se porque o plasma não é uniforme em toda a superfície do alvo e limita-se apenas a uma pequena área, devido à interacção dos campos magnético e eléctrico. Nessa zona é pulverizado mais material do que nas outras partes do alvo, verificando-se assim que apenas cerca de um quarto do material total do alvo é aproveitado na pulverização.

2.3.2.4 Vantagens e desvantagens da deposição de filmes por “*Sputtering*”

O processo de projecção catódica poderá apresentar algumas vantagens, tais como [4]:

- Qualquer material pode ser depositado por projecção catódica;
- É possível efectuar uma limpeza quase perfeita da superfície, invertendo a polaridade da projecção durante algum tempo, antes de se proceder à deposição propriamente dita;
- Os alvos permitem uma fonte de vaporização estável e longa;
- A deposição é realizada a partir de uma fonte sólida em qualquer direcção;
- Em algumas configurações, o alvo pode fornecer uma fonte de vaporização bastante grande e com diferentes geometrias;
- O alvo pode uma geometria compatível com o substrato que utilizamos, podendo assumir formas cónicas ou esféricas;
- Existe uma excelente reprodutibilidade das condições de deposição;
- O processo apresenta um menor desenvolvimento de calor no sistema, quando comparado com o processo de evaporação em vácuo;
- A pureza de material obtida no revestimento é bastante elevada, e depende quase unicamente da pureza do material do alvo.

Este processo de deposição apresenta também desvantagens em alguns casos:

- A maior parte da energia da projecção catódica transforma-se em calor no alvo, e este necessita ser arrefecido;
- A taxa de deposição da projecção catódica é baixa, quando comparada com a vaporização térmica;
- Os alvos são, na maior parte dos casos, muito dispendiosos;
- O rendimento do material do alvo é baixo.

2.3.2.5 Algumas aplicações da deposição de filmes por “*Sputtering*”

Através da deposição de filmes por pulverização catódica podemos obter:

- Camadas simples, multi-camadas e filmes multi-graduados de materiais condutores, para os mais diversos fins
- Filmes magnéticos para gravações
- Revestimentos ópticos anti-reflexo e anti-riscagem para lentes
- Materiais resistentes ao desgaste e à corrosão
- Revestimentos decorativos para a indústria de bijuteria, torneiras, etc.

2.4 Métodos de caracterização de revestimentos PVD

Após a obtenção dos revestimentos, através de qualquer um dos métodos já referidos, há a necessidade de efectuar um conjunto de operações que visam avaliar e caracterizar o filme depositado no substrato.

Os revestimentos podem ser caracterizados através da análise de propriedades como a morfologia, porosidade, espessura, estrutura, composição, adesão, dureza, níveis de tensões internas, tenacidade, resistência à corrosão, acabamento superficial e ataques químicos, rugosidade, atrito ou resistência ao desgaste, módulo de elasticidade, módulo de corte, coeficiente de Poisson, condutividade térmica e eléctrica ou densidade [8].

Neste trabalho será feita a análise apenas a algumas das propriedades referidas, sendo elas a morfologia, rugosidade, espessura, dureza, adesão e resistência ao desgaste. De seguida serão abordadas as técnicas de análise destas propriedades. No entanto, a resistência ao desgaste, devido à sua importância para este trabalho, será tratada mais profundamente no próximo item “Resistência ao desgaste de revestimentos PVD”.

2.4.1 Métodos de análise da morfologia

2.4.1.1 Microscopia Electrónica de Varrimento (MEV / SEM)

A técnica de Microscopia Electrónica de Varrimento - MEV, normalmente designada por SEM (*Scanning Electron Microscopy*) é uma técnica de fácil operação, e que não necessita de uma preparação de amostras muito elaborada. Para além disto, consegue-se observar com alta resolução numa vasta gama de ampliações, alta profundidade de campo (muito superior à apresentada pelos sistemas ópticos) e possibilidade de acoplamento a um espectrómetro de Raios X, o que permite a análise da composição local [2].

O SEM usa electrões em vez de luz para formar uma imagem. Produz-se um feixe de electrões no topo do microscópio com origem num eléctrodo de tungsténio ou de LaB₆, que é acelerado pelo ânodo (sujeito a uma diferença de potencial compreendida entre os 5 e os 50kV). O feixe de electrões segue um caminho vertical pela coluna do microscópio. Nesse caminho passa por lentes electromagnéticas que focalizam e dirigem o feixe de electrões para a amostra. Quando este incide na amostra, outros electrões (retro-difundidos ou secundários) são retirados da amostra, onde detectores os recolhem e convertem num sinal que é enviado para o ecrã de forma a produzir uma imagem.

Quando o feixe de electrões atinge a amostra, alguns dos electrões interagirão com o núcleo do átomo. O electrão carregado negativamente será atraído ao núcleo positivo, mas se o ângulo estiver correcto, em vez de ser capturado pela "força gravitacional" do núcleo, ele vai circundar o núcleo e sair fora da amostra sem reduzir a velocidade. Estes electrões são chamados electrões retro-difundidos porque saem fora da amostra, movendo-se rapidamente e viajando em linhas rectas. Para formar uma imagem com electrões retro-difundidos é utilizado um detector que é colocado no caminho percorrido pelos electrões. Quando os

electrões incidirem no detector é produzido um sinal que é usado para formar a imagem no ecrã. Todos os elementos têm núcleos de tamanho diferentes: à medida que o tamanho do núcleo do átomo aumenta, aumenta o número de electrões retro difundidos. Assim, os electrões retro difundidos podem ser usados para se obter uma imagem que mostra os diferentes elementos presentes numa amostra.

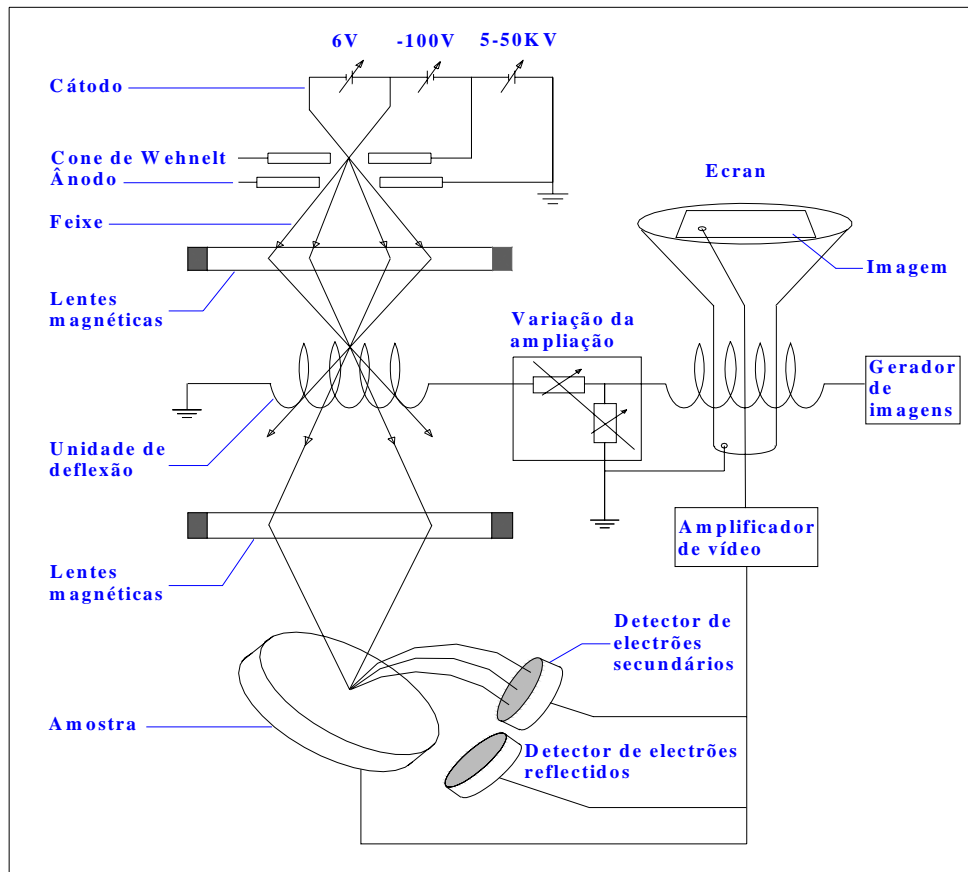


Figura 2.8 Microscopia electrónica de varrimento: diagrama esquemático de uma coluna de um microscópio electrónico de varrimento [3]

Por vezes os electrões do feixe interagem com os electrões presentes no átomo em vez do núcleo. Considerando que todos os electrões são carregados negativamente, os electrões do feixe repelirão os electrões da amostra. Esta interacção faz com que os electrões do feixe reduzam a velocidade e repilam os electrões do átomo. A repulsão pode ser tão grande que os electrões são empurrados para fora do átomo, podendo deixar a superfície da amostra. A estes electrões chamamos de secundários. Ao contrário dos electrões retro difundidos, os electrões secundários movem-se muito lentamente quando deixam a amostra. Como eles se movem muito lentamente e estão carregados negativamente, eles podem ser atraídos para um detector que tenha uma carga positiva. Esta força de atracção permite tirar electrões de áreas largas e em volta de cantos, dando assim às imagens uma visão tridimensional.

2.4.1.2 Microscopia de força atómica (AFM)

O microscópio AFM é composto basicamente por uma ponta (ou sonda) que varre a superfície da amostra em estudo. Assim, mede-se a força de interacção entre os átomos da

ponta e os da superfície, e os resultados são transformados em imagens da amostra, com a ajuda de recursos computacionais. São várias as forças envolvidas nesse varrimento, mas fundamentalmente resumem-se a dois tipos: as de atracção e as de repulsão. As primeiras, chamadas de forças de *Van der Waals*, cuja origem é química, actuam a distâncias que variam de 100 nanómetros a algumas unidades dessa escala. Já as forças repulsivas agem quando a ponta entra em contacto com a superfície e têm origem no princípio de exclusão de Pauli – em termos práticos esse princípio impede que dois corpos ocupem o mesmo lugar no espaço [9].

Para percorrer a amostra de forma a conseguir obter uma imagem, é utilizado um sistema de posicionamento que utiliza cerâmicas piezoelétricas, capazes de realizar movimentos nas três direcções (XYZ), com precisão de Angstroms (Å). Durante esse varrimento, é utilizado um sistema de alinhamento, onde um feixe laser incide sobre a alavanca e é reflectido através de um espelho, num sensor de quatro quadrantes, fornecendo informação da posição para o sistema de realimentação e controle. Este corrige a posição da alavanca de forma a manter o contacto com a amostra durante o varrimento e permitir a obtenção da imagem (Figura 2.9).

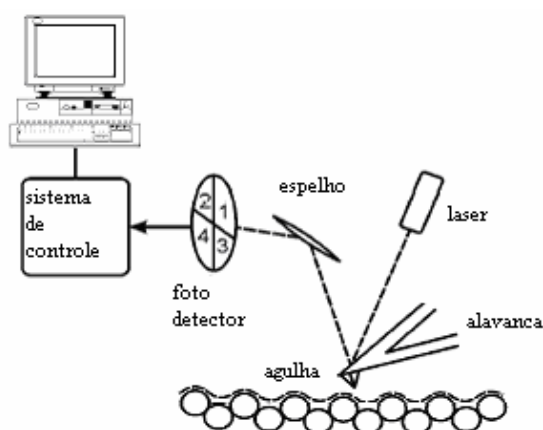


Figura 2.9 Esquema do sensor de força no microscópio de força atômica [10]

Os diferentes modos de se obter imagem variam em função de vários factores: amostra, tipo de alavanca utilizado e tipo de varrimento. A primeira informação que deve ser obtida sobre a amostra é se ela é rígida ou não: isto vai determinar se será utilizado o modo contacto, contacto intermitente ou não contacto. Normalmente, as imagens de amostras de filmes finos são obtidas nos modos de contacto intermitente ou não - contacto, onde as interacções da alavanca com a amostra são menos severas, o que diminui a possibilidade de danos tanto na amostra como na agulha.

Para o modo contacto, o varrimento ocorre movendo a agulha próximo da amostra. Neste modo de operação é utilizada uma alavanca com baixa constante de mola, na faixa de 0,02 a 2 N/m. A imagem é obtida com a agulha tocando suavemente a amostra. Durante este varrimento o sistema de realimentação/controla controla o feixe laser reflectido pela alavanca mantendo constante a força exercida pela alavanca sobre a amostra. Esta forma de obtenção de imagens é mais indicada para amostras rígidas onde o varrimento da agulha da alavanca não danifica a amostra.

No modo não-contacto é utilizada uma alavanca bem mais rígida do que a utilizada para o modo contacto. Para este tipo de varrimento a constante de mola varia de 10 a 80 N/m. No caso do modo contacto intermitente, a agulha da alavanca vibra em alta frequência, a dezenas ou centenas de quilohertz sobre a amostra, tocando-a suavemente durante o varrimento, podendo ocorrer contaminação da alavanca com material retirado da amostra, durante o contacto. Quanto maior for a constante de mola, mais rígida é a alavanca e, conseqüentemente, maior será a frequência de oscilação desta durante o varrimento. No caso do modo não-contacto, a alavanca oscila sobre a amostra sem a tocar. Neste caso não há contaminação da agulha, com material retirado da amostra. Nesta situação as imagens obtidas apresentam menos detalhes que as obtidas em modo contacto ou contacto intermitente, pelo facto do varrimento ocorrer com a agulha mais afastada da amostra.

Apesar da versatilidade das técnicas de AFM deve-se salientar que a informação obtida é sempre da superfície de estudo não podendo, até o momento, serem obtidas informações acerca de camadas internas do material. Outra informação importante é que as amostras devem ser razoavelmente planas, pois a diferença máxima de alturas permitida para utilização destas técnicas, é de 10 μ m [10].

2.4.2 Rugosidade

As superfícies dos componentes mecânicos devem ser adequadas ao tipo de função que exercem. A importância do estudo do acabamento superficial aumenta na medida em que cresce a precisão de ajuste entre as peças a serem acopladas, onde somente a precisão dimensional, de forma e de posição não são suficientes para garantir a funcionalidade do par acoplado.

O acabamento superficial é fundamental quando há desgaste, atrito, corrosão, resistência à fadiga, transmissão de calor, propriedades ópticas, escoamento de fluidos e superfícies de medição (blocos-padrão, micrómetros, paquímetros, etc.). O acabamento superficial é medido através da rugosidade superficial, a qual é expressa em micrómetros.

A rugosidade superficial é função do tipo de acabamento, da máquina-ferramenta ou do processo de fabricação utilizado. As superfícies reais distinguem-se das geométricas (teóricas ou ideais) através de defeitos de forma. Na análise dos desvios da superfície real em relação à superfície geométrica (ideal, de projecto), podem-se distinguir os seguintes defeitos:

- Macro-geométricos, nos quais se incluem defeitos de forma e ondulação, podendo ser medidos com instrumentos de medição convencionais;
- Micro-geométricos, ligados à rugosidade aleatória ou periódica, podendo ser medidos apenas com instrumentos especiais, tais como rugosímetros e perfilómetros.

No caso dos revestimentos, o estudo dos defeitos micro-geométricos assume particular importância, pois a rugosidade de um revestimento depende essencialmente do processo e dos parâmetros de deposição utilizados, do estado prévio dos substratos e do material utilizado como revestimento. Assim, a correlação entre o processo e parâmetros de deposição utilizados com a rugosidade obtida, para uma mesma rugosidade do substrato,

poderá fornecer as indicações necessárias à optimização do estado das superfícies revestidas, tendo em vista aplicações sujeitas a desgaste devido a contacto de deslizamento [2].

Como já foi referido, para a avaliação dos defeitos micro-geométricos são utilizados rugosímetros. Estes aparelhos são constituídos por uma base que serve de suporte às amostras e um braço munido de um apalpador, sendo este que realiza a leitura da superfície. O braço realiza um movimento de translação, comandado por um computador, que vai descrever um determinado trajecto definido pelo utilizador. Os rugosímetros utilizam filtros para analisar apenas frequências maiores que um valor pré-determinado. Sinais com frequências inferiores à pré-determinada são separados.

São utilizados dois sistemas básicos de medida, o da linha média M e o da envolvente, sendo o primeiro o mais utilizado. Linha média, pode ser definida como uma linha disposta paralelamente à direcção geral do perfil, dentro do comprimento de cálculo, de tal modo que a soma das áreas superiores, compreendida entre ela e o perfil efectivo seja igual à soma das áreas inferiores.

A representação esquemática dos comprimentos analisados durante o processo de medição de rugosidade pode ser observada na figura 2.10:

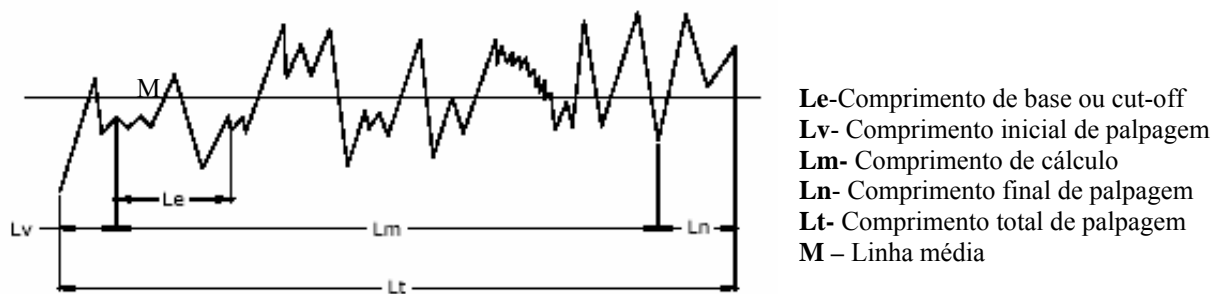


Figura 2.10 Representação esquemática de comprimentos analisados durante o processo de medição de rugosidade [2]

O comprimento inicial de palpagem (L_v) é a extensão da primeira parte do primeiro intervalo, projectado sobre a linha média, não sendo utilizado na avaliação da rugosidade. Este intervalo inicial tem a finalidade de permitir o amortecimento das oscilações mecânicas e eléctricas iniciais do sistema de medição e centrar o perfil de rugosidade. O comprimento de cálculo (L_m) é a extensão do intervalo útil do perfil de rugosidade usado directamente na avaliação, projectado sobre a linha média. O comprimento final de palpagem (L_n) é a extensão da última parte do intervalo palpado, projectado sobre a linha média e não utilizado na avaliação. O intervalo final tem a finalidade de permitir o amortecimento das oscilações mecânicas e eléctricas finais dos sistemas de medição. O comprimento total de palpagem (L_t) é o percurso total palpado pelo sistema de medição, ou seja, é a soma dos percursos inicial, de cálculo e final. O comprimento de base ou “cut-off” (L_e) é igual a um quinto do percurso de medição. O comprimento de base deve ser o suficiente para avaliar a rugosidade, isto é, deve conter todos os elementos representativos de rugosidade.

A rugosidade média (R_a) é o parâmetro de avaliação da rugosidade mais utilizado. Este parâmetro consiste na média aritmética dos valores absolutos das ordenadas dos

afastamentos dos pontos do perfil de rugosidade, em relação à linha média, dentro do comprimento de cálculo. Como a rugosidade média é um valor médio, pode por vezes não dar indicação directa do estado da superfície. Assim, pode ser útil utilizar outros parâmetros tais como: a profundidade média da rugosidade (R_z), que se define como a média aritmética dos cinco valores da rugosidade parcial, sendo esta a soma dos valores absolutos das ordenadas dos pontos mais afastados, acima e abaixo da linha média, existentes dentro de um comprimento base (L_e); a rugosidade máxima ($R_{\text{máx}}$), que se define como o maior valor das rugosidades parciais que se apresenta no comprimento de cálculo (L_m); rugosidade total (R_t), que corresponde à distância vertical entre o pico mais alto e o vale mais profundo no comprimento de cálculo (L_m), independentemente dos valores de rugosidade parcial. A rugosidade média geométrica (R_q), definida como a média quadrática das ordenadas do perfil de rugosidade, medidas em relação à linha média, é também utilizada, embora com menor frequência.

2.4.3 Adesão

Na maioria das aplicações, um factor crucial para medir o tempo de vida útil e a performance de um componente com revestimento é a adesão do filme ao substrato. A sociedade americana para testes de materiais (ASTM) define adesão como “o estado no qual duas superfícies estão ligadas através de forças interfaciais que poderão por sua vez serem constituídas por forças de valência, por forças interligantes, ou por ambas” [11]. Estas forças de ligação podem ser do tipo *Van der Waals*, electrostáticas e/ou forças de ligação química (eficiente nas interfaces).

Mittal distingue entre três formas diferentes de adesão: (i) adesão fundamental, (ii) adesão termodinâmica e (iii) adesão prática [12].

A adesão fundamental é definida como a soma de todas as interacções moleculares e atómicas que atravessam a interface entre o revestimento e o substrato. A adesão termodinâmica significa a transformação em energia livre que se verifica quando uma interface é formada ou separada. A adesão prática é descrita como a força necessária para remover o revestimento, independentemente do local da falha.

Neste trabalho, a adesão prática é a mais importante, pois será a adesão medida experimentalmente. Esta adesão é influenciada por factores tais como as tensões no revestimento, propriedades mecânicas do revestimento e do substrato, modo de falha, bem como os parâmetros e técnicas de ensaio utilizada na avaliação da adesão. Por outras palavras, não são só os factores físicos, químicos ou mecânicos do sistema substrato-revestimento que contribuem para uma boa adesão, mas também a técnica de medição/avaliação utilizada [13].

Normalmente, são utilizadas três técnicas de avaliação da adesão: i) testes de deslizamento e de penetração (“scratch-test”, Norma BS EN 1071-3: 2005), (ii) testes de tracção (“pull-off tests”) e testes de indentação (VDI 3198: 1991). No trabalho experimental serão usados os testes referidos em i) e em iii), descritos de seguida.

2.4.3.1 Testes de Riscagem (“*Scratch-Tests*”)

O “*scratch-test*” é um método utilizado para testar mecanicamente uma superfície, consistindo no riscar de uma amostra, aplicando uma carga através de um indentador com

ponta de diamante hemisférica, de forma a efectuar um risco. A amostra é fixa numa mesa que se desloca com uma velocidade pré-estabelecida segundo a direcção do risco.

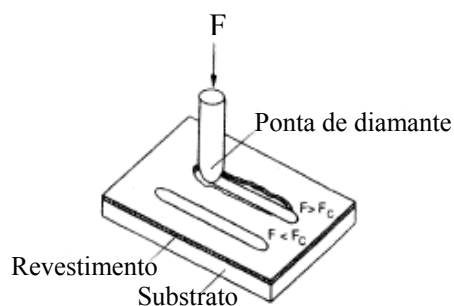


Figura 2.11 Diagrama de um “*scratch-test*” onde F designa a carga aplicada e F_c a carga crítica correspondente à perda de adesão na interface do revestimento com o substrato [11]

Aplica-se uma carga constante para verificar a homogeneidade do filme ao longo do percurso podendo também verificar-se a ocorrência, ao longo do percurso medido, de pontos onde ocorre descolagem do filme.

Com a aplicação de uma carga variável e crescente sobre a superfície do revestimento verifica-se a ocorrência da ruptura do filme, verificando-se o indício de falha de adesão. Esta falha ocorre para uma carga específica, a carga crítica.

Durante o teste são emitidas ondas acústicas elásticas resultantes da libertação de energia no instante das falhas de aderência. Posteriormente a intensidade do sinal é integrada em relação ao tempo e transformada de imediato num espectro de energia, possibilitando a identificação do mecanismo que provoca a falha de aderência.

As falhas de adesão dividem-se entre as de natureza coesiva e as de natureza adesiva. Na figura seguinte, são mostradas algumas das falhas mais comuns.

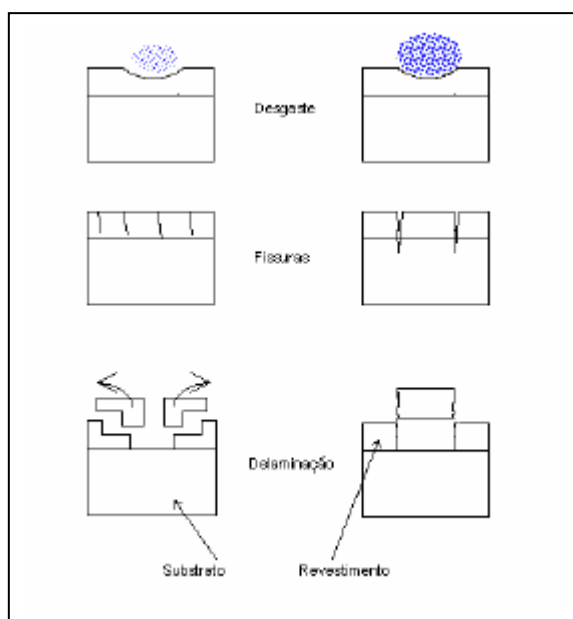


Figura 2.12 Modos de falhas: desgaste, fissuração e delaminação

Os mecanismos responsáveis por falha de adesão entre o revestimento e o substrato, num “*scratch-test*”, foram classificados de acordo com a norma BS EN 1071-3: 2005 e podem ser observados na figura seguinte:

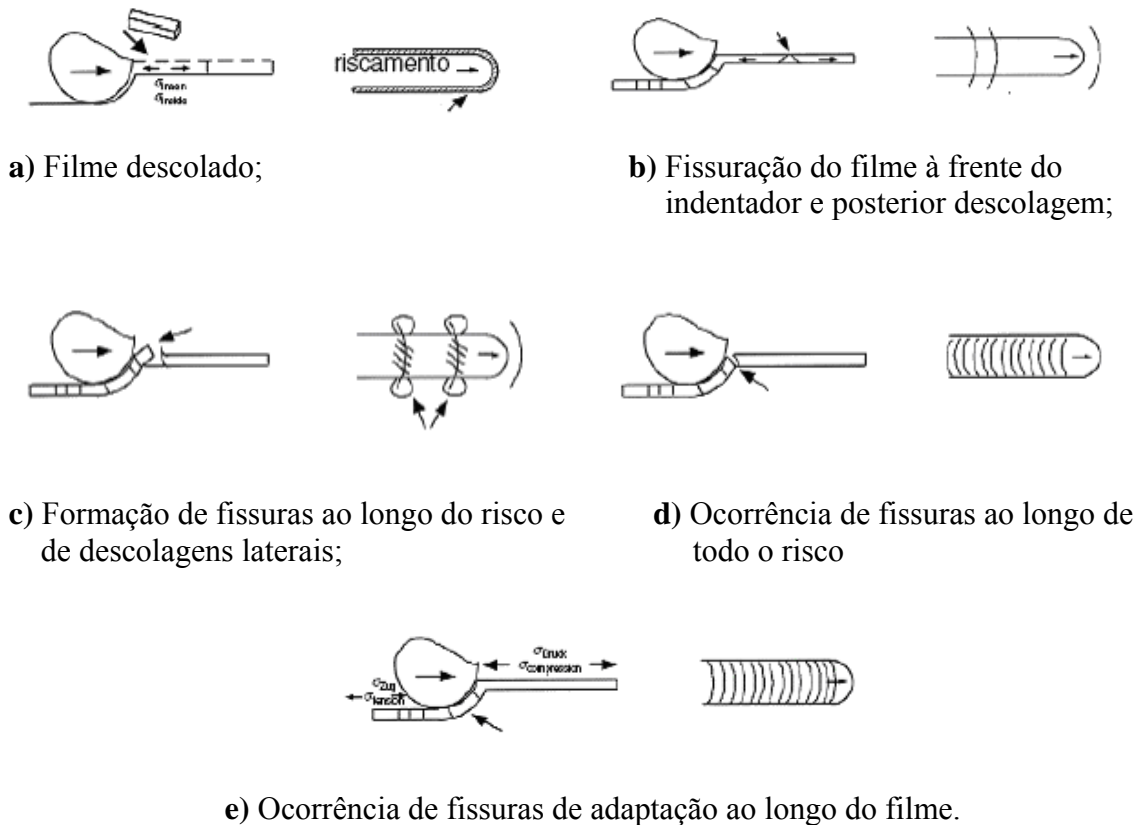


Figura 2.13 Modos de descolagem durante um “*scratch-test*”, de acordo com a norma BS EN 1071-3: 2005 [14]

O levantamento de grandes fragmentos de revestimento, considerada uma falha adesiva, pode estar relacionado com os diferentes graus de fragilidade deste, as suas propriedades elasto-plásticas ou ainda as tensões residuais internas.

O levantamento de pequenos fragmentos de revestimento é uma falha tipicamente coesiva, dado que os fragmentos se levantam pelo facto do material do revestimento ser frágil. Estes fragmentos são depositados no fundo do sulco e/ou encostados lateralmente junto à superfície, sem que o substrato seja revelado.

As fissuras cuja geometria acompanha a acumulação de material na frente do indutor, quando este se desloca e forma o sulco, é uma falha caracterizada somente por fracturas no fundo do sulco. Estas fissuras formam trajectórias semicirculares paralelas à superfície de contacto da ponta de diamante e no sentido desta. São originadas por acção directa da deformação do revestimento e substrato pelo indutor, resultando em tensões de tracção no interior do revestimento à medida que é pressionado pela extremidade do indutor no sentido do seu avanço. Enquanto não originar uma propagação até ao substrato, pode dizer-se que se trata de uma falha coesiva.

2.4.3.2 Testes de indentação

O teste de indentação Rockwell C, ou também chamado de Daimler-Benz, é um método desenvolvido pela “*Union of German Engineers*” (*Verein Deutscher Ingenieure, VDI*) para a avaliação de revestimentos finos, segundo a directriz 3198 (1991). O teste consiste em usar um indentador Rockwell C para efectuar uma indentação com cargas pré-definidas. A indentação gerada provoca falhas na camada adjacente à impressão, que vão ser analisadas ao microscópio óptico com uma ampliação de 100:1 e comparadas com impressões padrão de qualidade de adesão pré-definidos. A qualidade da adesão é estruturada da forma que se pode observar na figura 2.14.

As impressões HF1 a HF4 são considerados padrões de adesão satisfatórios, porque existe um bordo perfeito da indentação no filme. As impressões HF5 e HF6 representam uma adesão insuficiente do filme e, conseqüentemente, verifica-se o destacamento da camada depositada. HF é uma expressão alemã para abreviar resistência à adesão.

Este método avalia a qualidade da adesão, sendo fácil de executar e muito útil para fazer o controlo da qualidade [15].

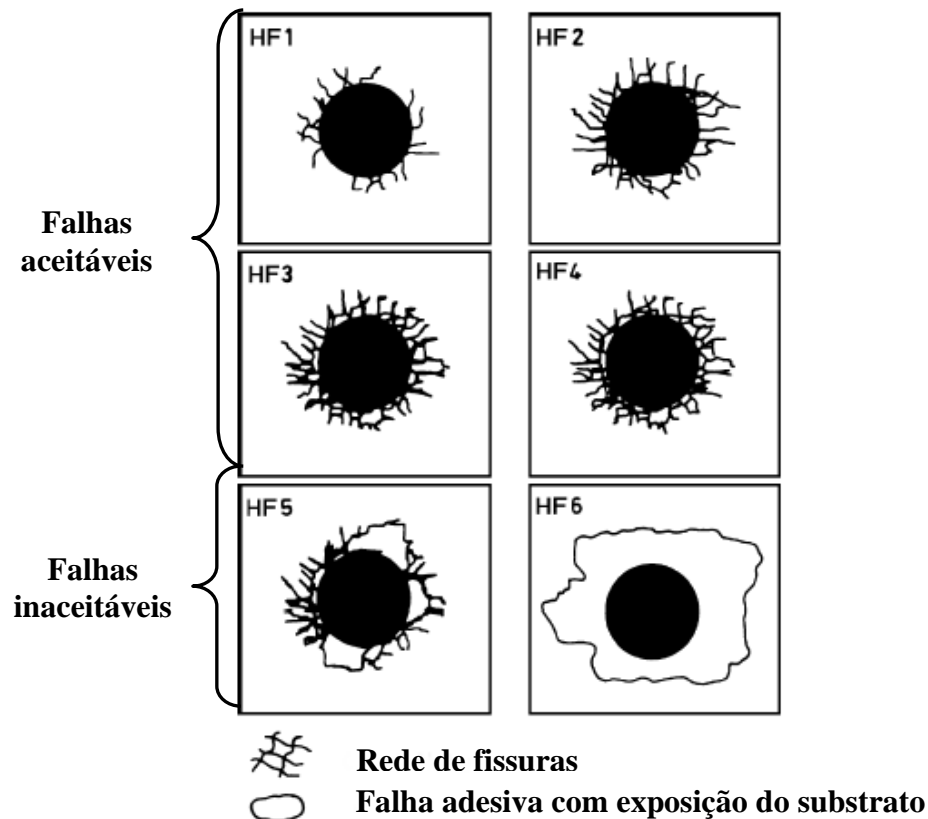


Figura 2.14 Classes de qualidade da adesão de acordo com a norma VDI 3198: 1991 [16]

2.4.4 Dureza

O conhecimento de algumas propriedades mecânicas dos filmes finos é extremamente importante, atendendo a que os mesmos serão colocados em componentes mecânicos e sujeitos ao desgaste. A dureza é uma das propriedades que nos poderá dar uma indicação clara da resistência ao desgaste que uma superfície poderá apresentar.

Para analisar as propriedades mecânicas apenas dos revestimentos (filmes finos) colocados sobre outro material (substrato) necessitamos de realizar ensaios de dureza com indentações cuja dimensão permita analisar somente o comportamento do filme, sem que se verifique interferência do substrato. No entanto, nem sempre existe a possibilidade de eliminar a contribuição do substrato, levando a que o resultado da dureza seja influenciado quer pelo filme quer pelo substrato. Estudos efectuados [11] concluíram que filmes duros depositados sobre substratos macios têm comportamentos muito diferentes de filmes macios depositados sobre substratos duros. Como não existe uma teoria analítica para a resolução deste problema, devem ser determinados limites de profundidade que permitam garantir a não interferência do substrato nos valores de dureza lidos [17].

A resistência que um material oferece à penetração de um indentador, tem uma ligação directa com a dureza desse mesmo material, sendo a rigidez do indentador importante para a análise dessa mesma dureza. Habitualmente, os indentadores mais usados possuem extremidade de diamante, sendo o indentador Vickers aquele que é mais frequentemente utilizado. Este será o tipo de indentador utilizado para analisar a dureza dos filmes de TiAlSiN, utilizados na parte experimental deste trabalho. O indentador Vickers tem a forma de uma pirâmide quadrangular com um ângulo apical (entre faces opostas) de 136°.

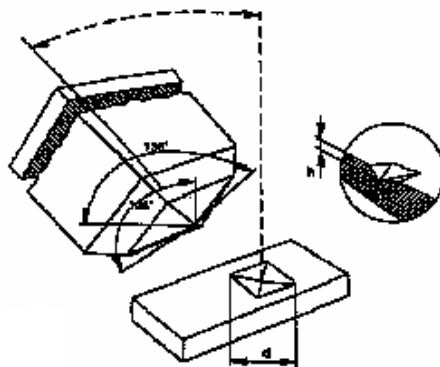


Figura 2.15 Geometria típica do indentador Vickers [2]

Quando o indentador actua sobre um material por acção de uma carga pré-estabelecida, tendo esse indentador uma geometria perfeita, vai efectuar uma indentação cuja vista de topo se assemelha a um quadrado, com as diagonais relativamente bem definidas. A dureza Vickers (HV) é calculada a partir da razão entre a carga aplicada e a área projectada da indentação resultante. No caso dos revestimentos, são aplicadas cargas tanto mais pequenas quanto menor é a espessura do filme, por forma a minimizar o efeito do substrato nos valores de dureza obtidos. Para tal, é requerido um sistema óptico mais potente, que permita a medição das diagonais da forma mais exacta possível.

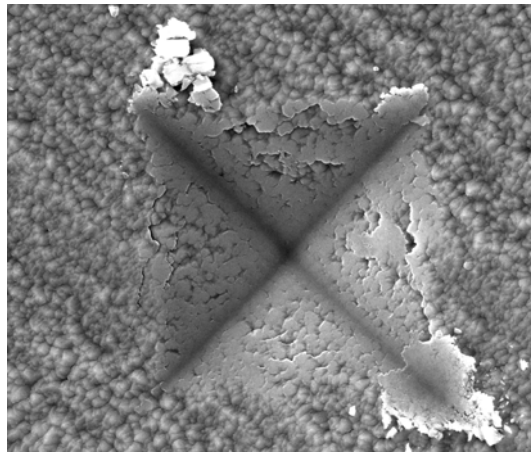


Figura 2.16 Indentação Vickers obtida através de uma imagem SEM num filme de TiAlSiN

2.5 Resistência ao desgaste

O desgaste de componentes de máquinas e outros elementos funcionais têm um custo elevadíssimo em todo o mundo. A partir do momento em que foi notada a importância do desenvolvimento de materiais com maiores resistências ao desgaste, começaram a ser feitas várias pesquisas na área de desgaste em geral, mas incidindo particularmente no desgaste abrasivo, que é um dos mais importantes dentro dos processos tribológicos.

Existem diversas razões que levam ao estudo apurado dos mecanismos de desgaste, das quais podemos destacar [18]:

- Conhecer o comportamento ao desgaste de uma determinada classe de materiais;
- Optimizar ou seleccionar materiais para uma determinada aplicação;
- Entender os efeitos de certas variáveis num processo particular de desgaste;
- Dar suporte ao desenvolvimento de modelos preditivos e descritivos para o desgaste de um determinado tribosistema.

O desgaste não é uma propriedade intrínseca dos materiais, mas sim uma característica dos tribosistemas, sendo caracterizado pela deterioração de componentes e estruturas devido à perda de material, danos por fadiga e aumento da rugosidade [19]. Existem diversas classificações para os processos de desgaste, que podem ser distinguidas de acordo com os mecanismos que actuam no processo. Assim, distinguimos quatro processos principais de desgaste [19]:

- Desgaste adesivo (formação e quebra das ligações interfaciais adesivas);
- Desgaste abrasivo (remoção do material provocando um sulco);
- Desgaste corrosivo (interacção química entre os elementos que resulta em reacção química);
- Fadiga de superfície (fadiga e formação de fissuras devido a ciclos de tensões).

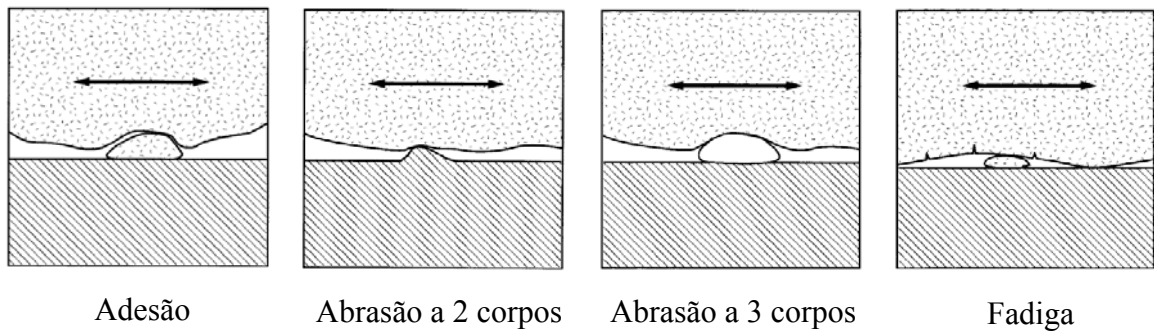


Figura 2.17 Principais processos de desgaste [19]

De seguida serão apresentadas as características do desgaste por abrasão, principal mecanismo de desgaste estudado na parte experimental deste trabalho, e as técnicas utilizadas para caracterizar este processo de desgaste em revestimentos.

2.5.1 Desgaste Abrasivo

O desgaste abrasivo pode ser definido como o deslocamento de material causado por partículas de elevada dureza, onde estas são forçadas contra e ao longo de uma superfície sólida, sendo que este desgaste pode ser caracterizado como um desgaste abrasivo de dois ou três corpos [20].

Na abrasão a dois corpos as partículas abrasivas estão ligadas a um dos corpos e riscam o antagonista em relação à superfície do material, sendo formadas marcas e riscos paralelamente à direcção do deslocamento destas partículas.

Na abrasão a três corpos as partículas abrasivas agem como elementos de interface entre duas superfícies em movimento relativo. As partículas estão livres na interface, deformando plasticamente as superfícies de contacto.

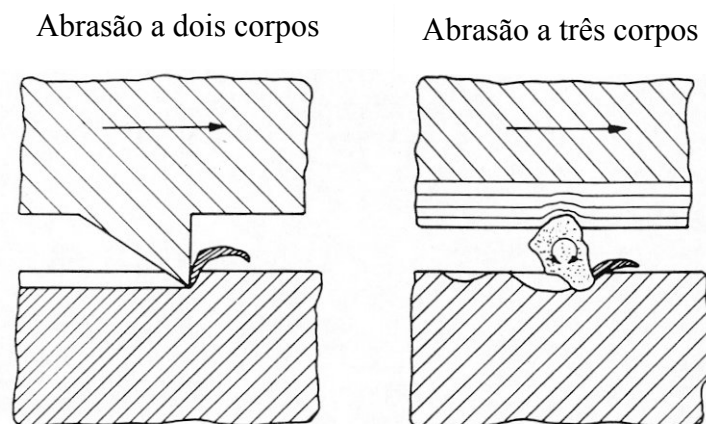


Figura 2.18 Abrasão a dois corpos e Abrasão a três corpos

O desgaste abrasivo pode ainda ser classificado de acordo com o micro-mecanismo de abrasão da seguinte forma [19]:

Micro-sulcamento: deformações plásticas sem perda de material, gerando um sulco com conseqüente formação de acumulações frontais e laterais do material movimentado. Em algumas situações, este micro-mecanismo pode acarretar a perda de material, devido à ação simultânea ou sucessiva de muitas partículas abrasivas.

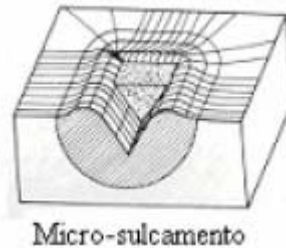


Figura 2.19 Representação esquemática do micro-mecanismo de abrasão: micro-sulcamento [21]

Micro-corte: formação de micro-sulcos com pequena deformação plástica lateral.

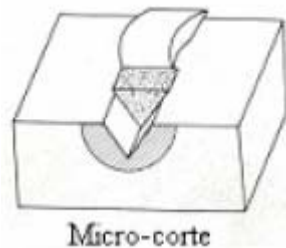


Figura 2.20 Representação esquemática do micro-mecanismo de abrasão: micro-corte [21]

Micro-lascamento: formação de grandes partículas de abrasão devido à formação e interação de fissuras. Ocorre quando as tensões impostas superam as tensões críticas para a formação e propagação de fissuras, sendo um mecanismo restrito a materiais frágeis.



Figura 2.21 Representação esquemática do micro-mecanismo de abrasão: micro-lascamento [21]

2.5.2 Variáveis que podem influenciar os mecanismos de desgaste por abrasão

A taxa de desgaste abrasivo e os mecanismos de desgaste podem ser influenciados por vários factores, tais como: o tamanho do grão abrasivo, a carga aplicada, a dureza dos materiais utilizados e a tenacidade à fractura.

Assim, uma grande variedade de parâmetros influencia os mecanismos de desgaste no geral, sendo que os principais são [20]:

- Parâmetros do material: composição, tamanho do grão, módulo de elasticidade, condutividade térmica, dureza, etc;
- Parâmetros de projectos: forma, carregamento, tipo de movimento, aspereza, vibração, número de ciclos, etc;
- Parâmetros de meio ambiente: temperatura, contaminação, humidade, atmosfera, etc;
- Parâmetros de lubrificação: tipo de lubrificante, estabilidade de lubrificante, tipo de fluido, lubrificação, etc;
- Presença ou ausência de desgaste interno;

Embora se diga que a taxa de desgaste depende do tamanho do grão abrasivo, existe um valor crítico de tamanho de grão abrasivo acima do qual a taxa de desgaste se torna independente do tamanho do grão. Também as diferenças nas durezas entre os dois corpos em contacto influenciam directamente este tamanho crítico do grão abrasivo [22].

2.5.3 Efeito da dimensão do grão abrasivo

O tamanho do grão abrasivo tem uma influência directa nos mecanismos associados ao desgaste, que pode ser caracterizada pela relação w/r , onde “ w ” é a espessura da ranhura e “ r ” o raio esférico do topo da partícula (grão). Dependendo desta relação, a partícula de grão abrasivo irá deformar plasticamente ou cortar a superfície. Como as partículas desgastadas se tornam cegas ou o tamanho da partícula diminui, o mecanismo de desgaste exhibe uma transição do corte para o desgaste por delaminação.

Para ambos os tipos de desgaste abrasivo (dois ou três corpos), pode-se observar um tamanho crítico da partícula abrasiva. O desgaste volumétrico aumenta com o aumento do tamanho do grão abrasivo para esta dimensão crítica. Nesta dimensão crítica, teremos a máxima acção abrasiva em termos do tamanho do desgaste produzido.

Sobre este valor crítico a taxa de desgaste é amplamente independente do tamanho do grão abrasivo. A forte diferença entre a dureza das partículas abrasivas e do material a ser desgastado influencia esta dimensão crítica do grão [20].

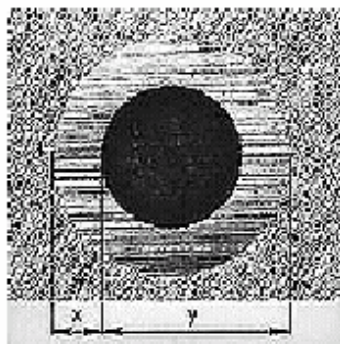
No desgaste abrasivo a três corpos, a taxa de desgaste é tendencialmente menor que no desgaste abrasivo a dois corpos, dada a liberdade de rotação das partículas abrasivas.

2.5.4 Teste da calote

Para o estudo do desgaste por micro-abrasão, foi desenvolvido um teste chamado de teste da calote ou “*ball-cratering*”.

Este teste, para além da avaliação da resistência ao desgaste, permite também uma determinação rápida e pouco dispendiosa da espessura de um revestimento. Consiste em fazer girar uma esfera de diâmetro conhecido, pressionando-a contra a superfície do revestimento com uma carga pré-seleccionada na presença de uma mistura abrasiva. A posição da esfera relativamente à amostra e a força de contacto são ambas constantes. Adicionando uma mistura abrasiva na zona de contacto, obtemos uma depressão que atinge o revestimento e, em determinados casos, o substrato.

Através da inspecção óptica da depressão observamos uma calote onde iremos medir os parâmetros x e y (figura 2.22) e obter a espessura do revestimento s através de uma equação geométrica simples [23].



$$s = \frac{x \cdot y}{2R}$$

(1)

R= Raio da Esfera

Figura 2.22 Representação da calote e das medidas para o cálculo da espessura do revestimento

Este teste representa um sistema de abrasão a três corpos, onde uma esfera de aço rola sobre a amostra e a solução abrasiva, que é composta por uma mistura de SiC e água destilada, cai continuamente em cima da esfera na região de contacto. A solução abrasiva desgasta o substrato de uma forma controlada, permitindo uma reprodutividade bastante elevada dos resultados. Ao compararmos a geometria da calote para diferentes períodos de desgaste podemos determinar com rigor a espessura do revestimento e a taxa de desgaste do revestimento e do substrato.

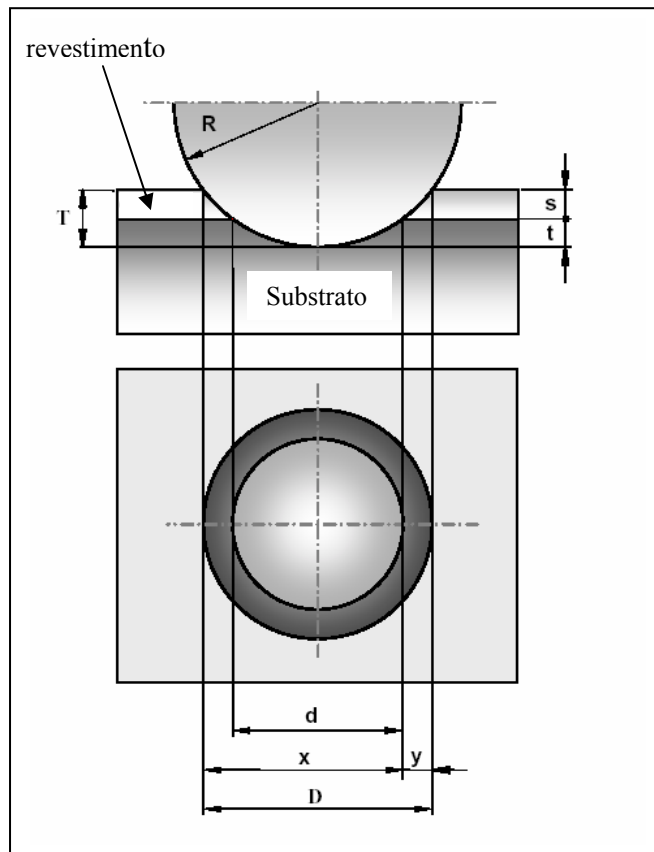


Figura 2.23 Representação da calote e das medidas para o cálculo da espessura do revestimento e do coeficiente de desgaste

Para efectuarmos o cálculo da espessura do revestimento temos de ter em consideração o seguinte:

Sendo, s a espessura do revestimento:

$$s = T - t \quad (2)$$

e T a profundidade total de penetração:

$$T = R - \left(\frac{1}{2} \sqrt{4R^2 - D^2} \right) \quad (3)$$

Então t , a profundidade de penetração no substrato é igual a:

$$t = R - \left(\frac{1}{2} \sqrt{4R^2 - d^2} \right) \quad (4)$$

A equação (2) transforma-se em:

$$s = \frac{1}{2} \left(\sqrt{4R^2 - d^2} - \sqrt{4R^2 - D^2} \right) \quad (5)$$

Se $d \ll R$ e $D \leftrightarrow R$ então:

$$s = \frac{xy}{2R} \quad (6)$$

Medição do coeficiente de desgaste:

O coeficiente de desgaste é dado pela expressão:

$$K = \frac{\pi.D^4}{32L.F_n.d_e} \quad (7)$$

onde

L - distância percorrida

F_n - força normal

D - diâmetro da calote

d_e - diâmetro da esfera

3. TRABALHO EXPERIMENTAL

3.1 Objectivos do trabalho prático

Compatibilizar a necessidade de obtenção de propriedades de resistência ao desgaste nas superfícies, com propriedades de resistência mecânica, resiliência e tenacidade no núcleo, passa, invariavelmente, pela utilização de um material mais comum - geralmente um aço com características apropriadas - sobre o qual se realizam tratamentos térmicos, termomecânicos ou termoquímicos ou, em alternativa, se efectuam revestimentos duros.

Os revestimentos têm-se tornado particularmente adequados a muitas situações, onde o desgaste por abrasão impera. Moldes para injeção de ligas leves, moldes para a injeção de plásticos, principalmente quando se apresentam reforçados com fibras, são apenas algumas das aplicações para os revestimentos duros efectuados por PVD ou CVD. Efectivamente, a aplicação de revestimentos pode incrementar substancialmente a duração da superfície interior de um molde, minimizando as paragens para manutenção do mesmo, com os consequentes benefícios em termos económicos e de prazos de entrega de peças injectadas.

Este trabalho teve como objectivos principais estudar a morfologia e a resistência ao desgaste de revestimentos de TiAlSiN depositados industrialmente com recurso à técnica de PVD (*“Physical Vapour Deposition”*). Paralelamente, e atendendo a que a granulometria a utilizar nos ensaios de desgaste não está normalizada, foi desenvolvido o mesmo trabalho utilizando granulometrias diferentes, no sentido de avaliar a eventual influência do tamanho das partículas abrasivas nos resultados obtidos.

3.2 Planeamento dos trabalhos experimentais

Numa fase preliminar, foram cortadas e preparadas amostras em aço (substrato), com dimensões apropriadas às análises que se iriam seguir. Foram seguidamente efectuados os revestimentos sobre essas mesmas amostras, procurando seguir o padrão de qualidade normalmente seguido na indústria de revestimentos.

Seguidamente, foram realizadas diversas análises ao revestimento, de forma a caracterizá-la qualitativamente e a compreender os eventuais fenómenos de desgaste que se viessem a verificar adiante.

Posteriormente, foram realizados ensaios de micro-abrasão, no intuito de avaliar a resistência ao desgaste dos provetes revestidos.

A sequência utilizada na realização dos trabalhos práticos seguiu o fluxograma exposto na página seguinte.

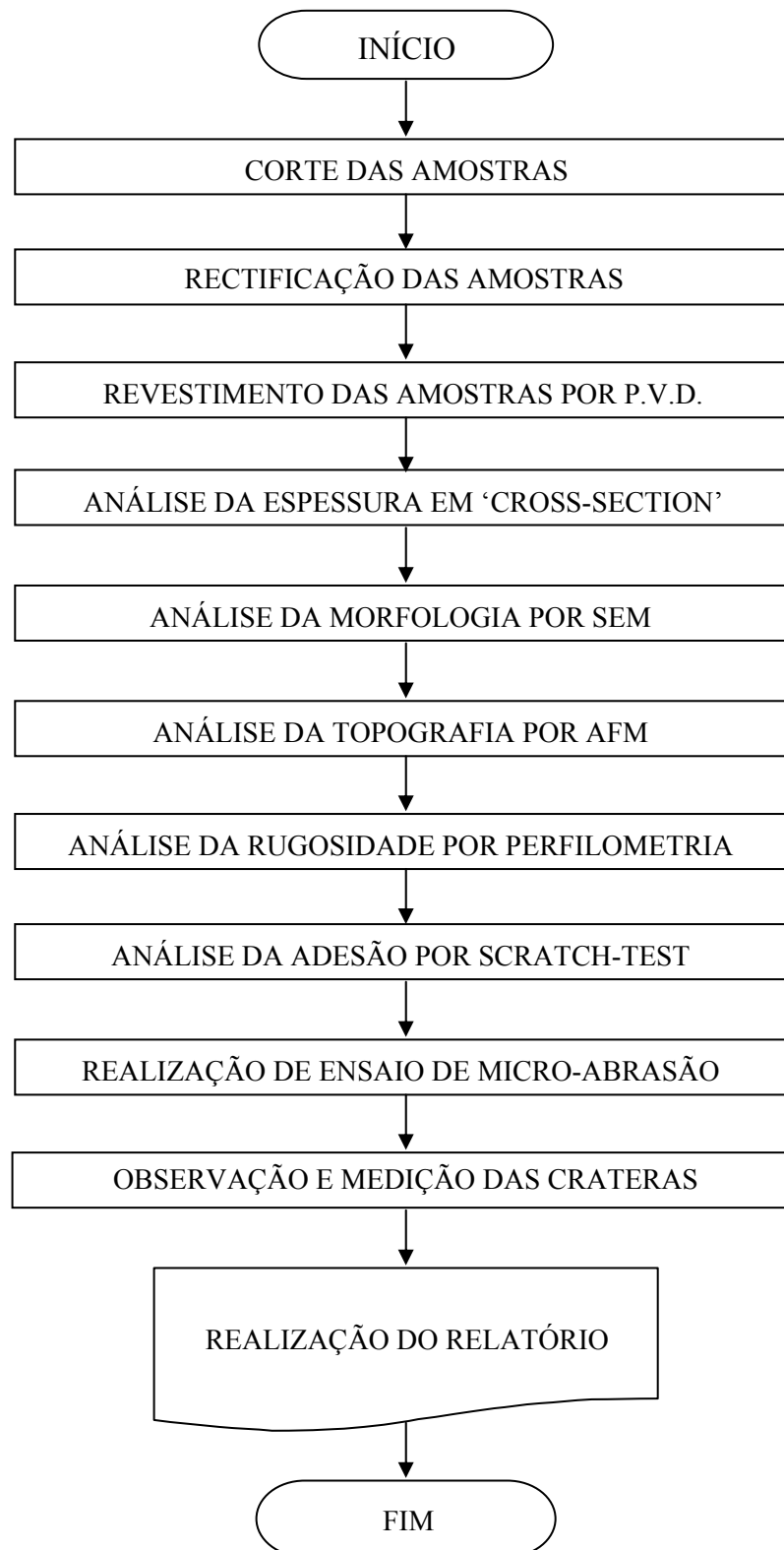


Figura 3.1 Fluxograma de orientação para os trabalhos práticos

3.3 Equipamento utilizado nos trabalhos experimentais

Neste capítulo será efectuada uma breve abordagem ao equipamento utilizado nos trabalhos experimentais. Serão indicados os princípios de funcionamento, a marca e modelo, potencialidades e limitações, e localização dos equipamentos mais relevantes.

3.3.1 Equipamento de deposição PVD

As deposições de filmes finos de TiAlSiN foram realizadas num sistema PVD de Projecção Catódica Assistida por Plasma. O revestimento obedeceu a um processo de deposição industrial comum. Por questões de sigilo solicitado pela empresa produtora do revestimento, não são aqui referidos, nem a marca e modelo do reactor utilizado, nem os parâmetros de deposição utilizados, tais como a pressão, tipo de alvos (3), caudal do gás, diferença de potencial utilizado na polarização, temperatura e tempo de deposição.

3.3.2 Equipamento de microscopia electrónica de varrimento (MEV/SEM)

Com vista à caracterização da superfície dos substratos e à espessura e morfologia dos filmes, foi utilizado um microscópio electrónico de varrimento (MEV/SEM) instalado no CEMUP - Centro de Materiais da Universidade do Porto.

O microscópio trata-se de um equipamento de SEM ambiental, marca FEI e modelo Quanta 400 FEG. Na figura 3.2 pode ser observada uma imagem do aspecto global deste equipamento.



Figura 3.2 Aspecto geral do equipamento SEM FEI, modelo QUANTA 400 FEG

Este equipamento possui um porta - amostras motorizado segundo 5 eixos e uma resolução que varia entre os 0.08nm a 30kV (STEM) até 3.0nm a 1kV (SE) em alto vácuo, ou entre 1.5nm a 30kV (SE) a 3.0nm a 3kV (SE).

No trabalho desenvolvido com estes equipamentos MEV/SEM, foi adoptada uma energia (E_0) para o feixe entre 10 e 15 KeV e uma distância de trabalho (WD) que variou entre os 10 e os 25mm. Relativamente ao trabalho desenvolvido com o equipamento de micro análise por raios-X, foram utilizadas diversas energias para o feixe, procurando a melhor relação entre a qualidade da informação obtida e a profundidade de análise mais conveniente.

3.3.3 Equipamento de análise por Microscopia de Força Atómica (AFM)

As análises de AFM foram realizadas num microscópio da VEECO, provido de um controlador NanoScope e um sistema informático de duplo monitor. Este sistema, instalado no CEMUP - Centro de Materiais da Universidade do Porto, possui as seguintes especificações:

- área de análise máxima no plano X-Y de 120 μ m x 120 μ m e capacidade de deslocamento vertical máximo no eixo ZZ' de 6 μ m;
- resolução de 16-bit em todos os eixos e para todas as áreas de análise;
- modo de análise de “Contacto”, “Contacto Intermitente” e de “Não-Contacto”;
- raio de curvatura do indentador: 10nm.



Figura 3.3 Aspecto geral do equipamento de AFM VEECO, modelo MULTIMODE

Este equipamento, apoiado pelo software NanoScope 6.13, permite a recolha e tratamento da topografia das superfícies, segundo um varrimento de 512 x 512 linhas da área seleccionada, a qual é escolhida pelo operador, dentro dos limites impostos pelo equipamento.

3.3.4 Equipamento de análise da rugosidade

Na análise da rugosidade, tanto dos substratos como dos filmes, foi utilizado um rugosímetro portátil MAHR, modelo PERTHOMETERT M2, do qual pode ser observada uma imagem do seu aspecto geral na figura 3.4. Trata-se de um aparelho de medida da classe de precisão 1, portátil e de fácil manuseamento, que permite a transferência dos dados de leitura recolhidos para um PC, estando para tal dotado de um *software* desenvolvido pela própria MAHR. Este equipamento foi disponibilizado pelo ISEP.



Figura 3.4 Aspecto geral do rugosímetro portátil MAHR, modelo PERTHOMETERT M2

As principais características deste equipamento são enumeradas seguidamente:

- Faixa de medição até 150 μm (6000 μin)
- Padrões: DIN/ISO/JIS e CNOMO (Motif) seleccionáveis
- Comprimentos de traçado conforme DIN EN ISO 4288/ASME B461: 1.75 mm; 5.6 mm; 17.5 mm (0.07 pol; 0.22 pol; 0.7 pol); conforme EN ISO 12085: 1 mm; 2 mm; 4 mm; 8 mm; 12 mm; 16 mm
- Número de comprimentos de amostragem de 1 a 5
- Selecção automática do filtro e comprimento de traçado, compatível com os padrões
- Filtro de perfil com correcção de fase, conforme DIN EN ISO 11562
- Comprimento da amostra 0,25 mm/0,8 mm/2,5 mm (0,01 pol/0,032 pol/0,100 pol)
- Comprimento da amostra abreviado seleccionável
- Parâmetros conforme DIN/ISO/SEP: Ra, Rz, Rmax, Rp, Rq, Rt, R3z, Rk, Rvk, Rpk, Mr1, Mr2, Mr, Sm, R_{Pc}; as per JIS: Ra, Rz, Ry, Sm, S, tp; Parâmetros Motif: R, Rx, Ar, W, CR, CF, CL (medição em três zonas)
- Impressão do perfil R (ISO/JIS), perfil P (Motif), curva de relação de materiais, registo de medição
- Calibração dinâmica da unidade de avanço

Este equipamento está provido de um apalpador do tipo NHT6 - 100 (raio da extremidade de $2\mu\text{m}/90^\circ$). O aspecto dos relatórios é personalizável e permite seleccionar apenas os perfis e parâmetros desejados na análise.

3.3.5 Equipamento de análise da adesão por “*scratch-test*”

Com vista à análise da adesão dos revestimentos, foi utilizado um equipamento de “*scratch-tests*”, designado por “*Automatic Scratch-Tester*” CSEM – REVETEST, de origem suíça. Este equipamento, desenvolvido pela CSEM (actualmente CSM), é um instrumento automático que permite medir a resistência mecânica – adesão e coesão intrínseca – de revestimentos duros e frágeis, realizados por PVD ou CVD, em substratos macios ou tenazes.

Este equipamento é constituído pelos dispositivos seguintes:

- Máquina de realização dos “*scratch-tests*”;
- Unidade de controlo.

A máquina de realização dos “*scratch-tests*”, que se encontra ilustrada na figura 3.5, constitui o núcleo central do sistema. É este dispositivo que possui a mesa onde são montadas as amostras e o indentador que desliza e penetra no revestimento.

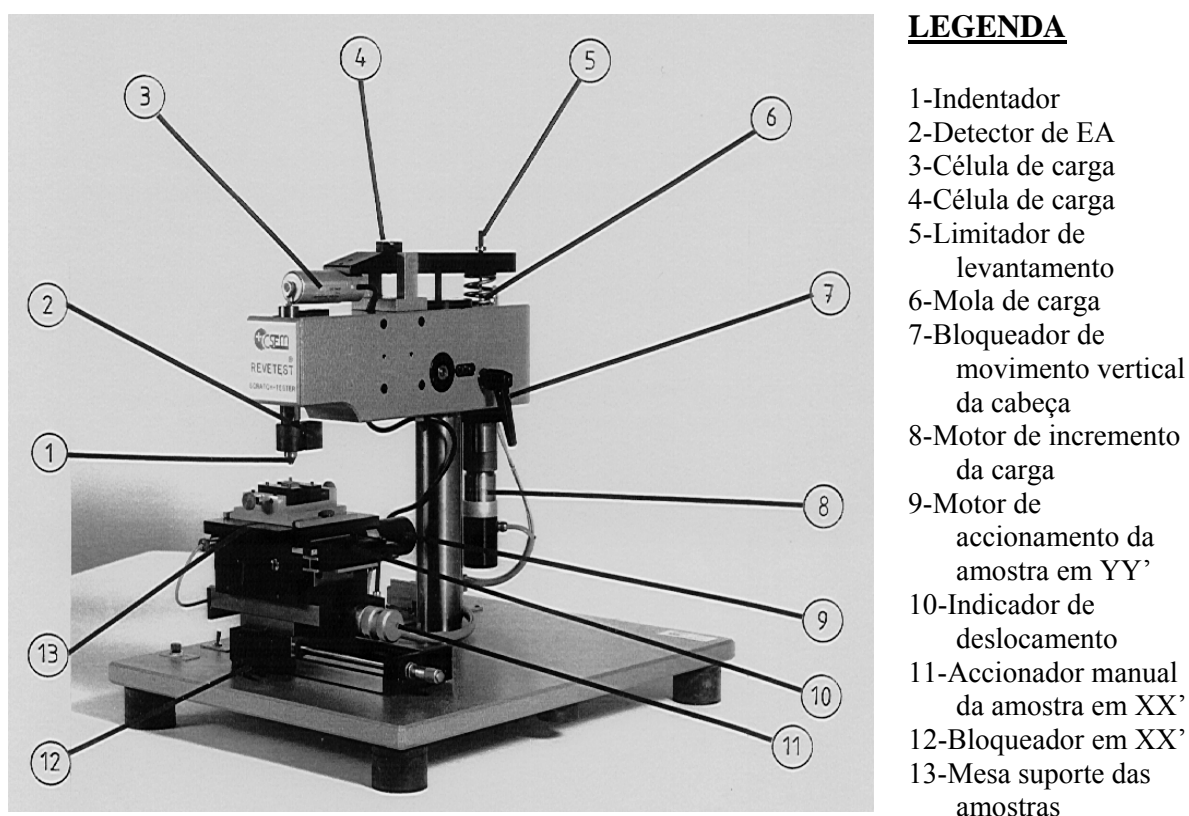


Figura 3.5 Máquina de realização de “*scratch-tests*” CSEM REVETEST

Para a realização dos “*scratch-tests*”, a amostra é apertada na mesa e deslocada transversalmente através de um posicionador manual (tipo parafuso micrométrico). A carga é transmitida gradualmente ao indentador através de um motor comandado pela unidade de controlo. O deslocamento longitudinal da amostra também é comandado através da mesma

unidade de controlo, a qual fornece o sinal necessário ao motor de accionamento da mesa que contém a amostra.

A unidade de controlo é responsável pelo comando dos diversos motores presentes na máquina de realização dos “*scratch-tests*”, permitindo assim regular a velocidade de deslocação do indentador sobre a amostra, e conjugar esta deslocação com o incremento da aplicação da carga, que pode ser aplicada de uma forma constante ou progressiva.

O equipamento CSEM REVETEST instalado no Departamento de Mecânica da Universidade de Coimbra, possui ainda as seguintes características:

- Velocidade de translação da mesa porta - amostras: 2 – 35 mm·min⁻¹
- Velocidade de aplicação da carga: 20 – 400 N·min⁻¹
- Força normal: 1 – 200N
- Posicionamento das amostras: motorizado segundo YY’ e manual segundo XX’
- Material do indentador: diamante

Os procedimentos habitualmente utilizados na operação deste equipamento serão descritos num capítulo posterior, quando da apresentação dos resultados obtidos nas análises efectuadas.

3.3.6 Equipamento utilizado na realização de ensaios tribológicos

Para a realização dos ensaios tribológicos, com vista à avaliação do comportamento dos filmes de TiAlSiN, foi utilizado um tribómetro baseado no princípio da micro-abrasão por esfera rotativa. O equipamento tem a referência de “*TE66 MICRO-SCALE ABRASION TESTER*”, e foi fabricado pela firma *PLINT & PARTNERS (UK)*, sob licença. Na figura 3.6 pode ser observada uma imagem do aspecto geral deste equipamento, que está instalado no Laboratório do CETRIB, na FEUP.

Este equipamento é normalmente usado para determinar o coeficiente de desgaste em revestimentos duros ou macios, provocado por desgaste abrasivo numa configuração do tipo “esfera em plano”. A função deste tribómetro é provocar um desgaste por abrasão acelerado numa amostra revestida ou não, com o auxílio de uma solução constituída por água e pó abrasivo, estudando posteriormente a cratera de desgaste deixada na amostra. Este equipamento pode também ser usado para provocar uma cratera nos revestimentos, permitindo assim determinar a sua espessura.

Neste equipamento, a esfera é submetida a uma pressão exercida pelo veio motor, girando solidariamente com este a uma velocidade previamente regulada no controlador. O movimento promove o arrastamento das partículas abrasivas da solução, que vão sendo introduzidas no contacto com o auxílio de uma bomba. O contacto entre a esfera e a superfície plana da amostra é do tipo não - conforme. A pressão de contacto entre a esfera e a superfície da amostra é regulada através da colocação de massas num suporte suspenso de um braço apropriado.

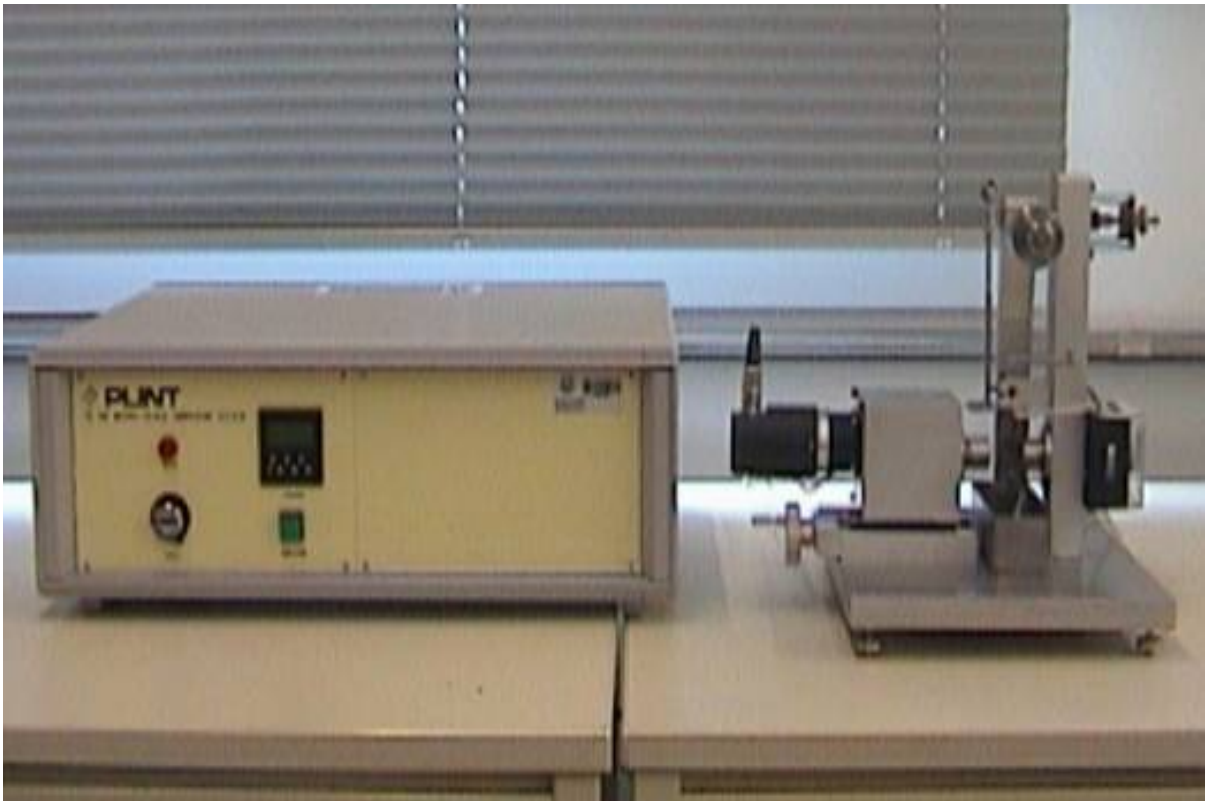


Figura 3.6 Aspecto geral do equipamento *PLINT TE66 MICRO-SCALE ABRASION TESTER*, instalado no Laboratório do CETRIB - FEUP

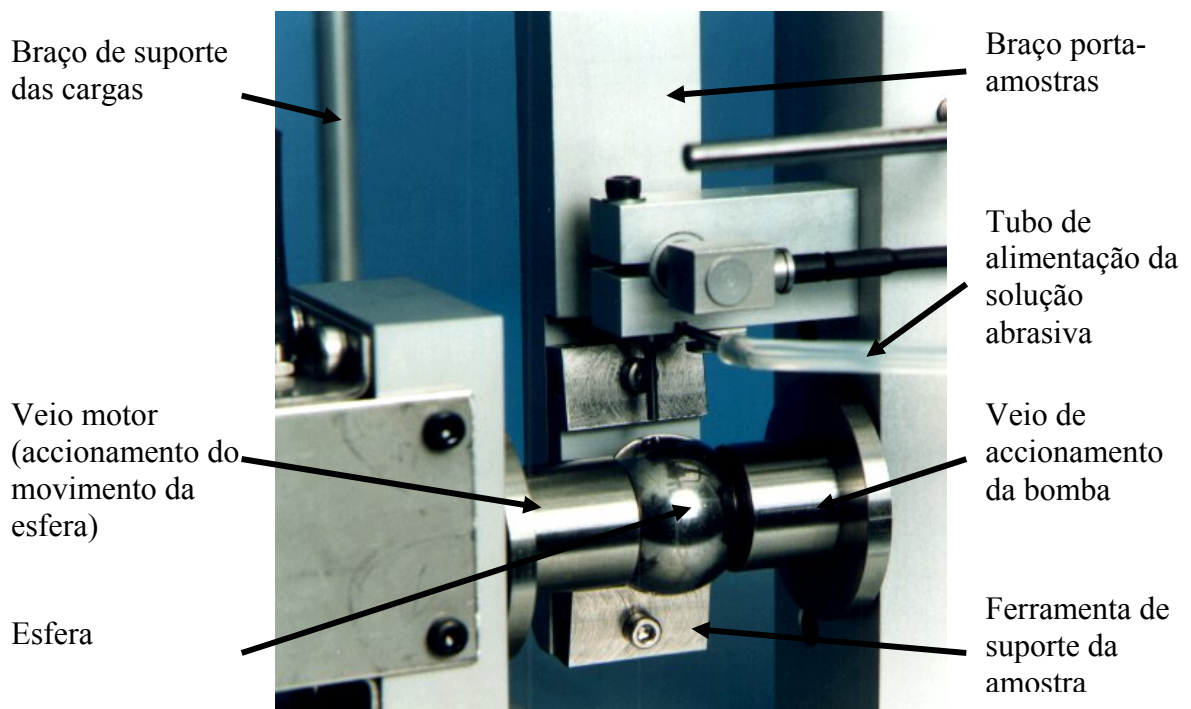


Figura 3.7 Vista de pormenor do veio de accionamento, e zona de contacto entre a esfera e a amostra

Para a realização de ensaios tribológicos neste equipamento, tornam-se necessários os seguintes materiais e acessórios:

- Água destilada;
- Abrasivo SiC com uma determinada granulometria, numa proporção de 35.4g por cada 100ml de água destilada;
- Esfera de aço AISI 52100 com 25mm de diâmetro, polida e posteriormente atacada com NITAL para incrementar a sua rugosidade superficial;
- Recipiente de vidro graduado;
- Agitador magnético;
- Tubo de silicone para recolha da solução no agitador, com $\varnothing_i=0.8\text{mm}$ e $\varnothing_e=3.7\text{mm}$;
- Massas calibradas de 0.01 a 2N;
- Contentor para recolha das partículas de SiC após passagem pelo contacto;
- Ferramentas específicas de suporte das amostras, em função da sua geometria;
- Amostras.

Para que os ensaios sejam efectuados da forma mais correcta, deve ser adoptado o procedimento que será referido com pormenor no capítulo destinado à metodologia de ensaio adoptada, parâmetros de ensaio seleccionados e apresentação dos resultados.

3.3.7 Equipamento de microscopia óptica

Com vista à análise dos sulcos provocados pelo scratch-tests, assim como para uma avaliação prévia das amostras já sujeitas aos testes de micro-abrasão, foi utilizado um microscópio óptico, marca OLYMPUS, modelo BX51M, dotado de uma câmara fotográfica de 12,5 megapixéis, e software ANALISYS DOC, que permitiu algumas análises preliminares. Este equipamento foi gentilmente facilitado pela ESEIG.

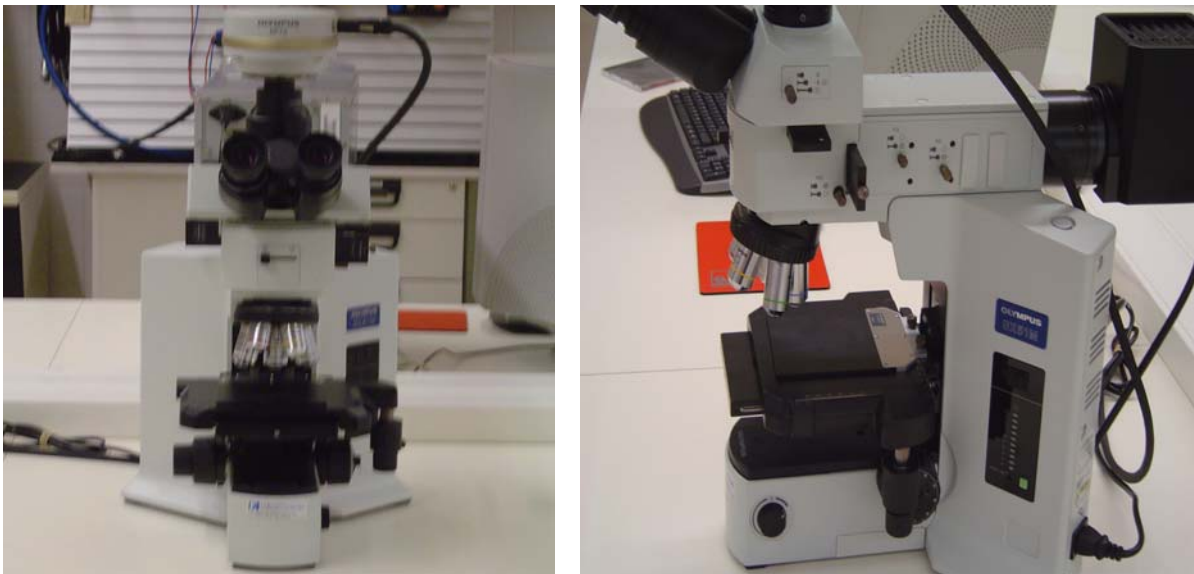


Figura 3.8 Vista geral e de pormenor do microscópio óptico OLYMPUS BX51M usado neste trabalho

3.4 Material dos substratos

Atendendo a que a importância do trabalho está na análise do comportamento do revestimento de TiAlSiN, foi seleccionado um aço de construção de fácil maquinação, existente em stock, o qual possuía a seguinte composição química:

Tabela 3.1 Composição química do aço utilizado como substrato

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Al	Cu
0.44%	0.14%	0.53%	0.013%	0.02%	0.044%	0.005%	0.047%	0.018%	0.085%

Os valores resultam de uma média de 3 análises de verificação efectuadas sobre as amostras, com recurso a um espectrómetro de massa.

Em termos de características mecânicas, e dado que iriam ser efectuados ensaios de micro-dureza e testes de adesão ao revestimento, foram efectuados ensaios de dureza *Brinell* às amostras, as quais forneceram um valor de 200HBW 2.5/187.5/5, como valor médio resultante de 5 leituras efectuadas sobre diferentes amostras.

3.5 Preparação e caracterização das amostras

3.5.1 Geometria das amostras

A geometria adoptada para as amostras teve em consideração factores tais como:

- Facilidade de incorporação e fixação no reactor PVD;
- Facilidade de manipulação;
- Facilidade de introdução sem preparação na câmara do microscópio electrónico de varrimento;
- Facilidade de realização de vários ensaios numa mesma amostra, desde que compatíveis;
- Facilidade de adaptação ao tribómetro de micro-abrasão por esfera rotativa, permitindo a realização de vários ensaios com o mínimo de manipulação.

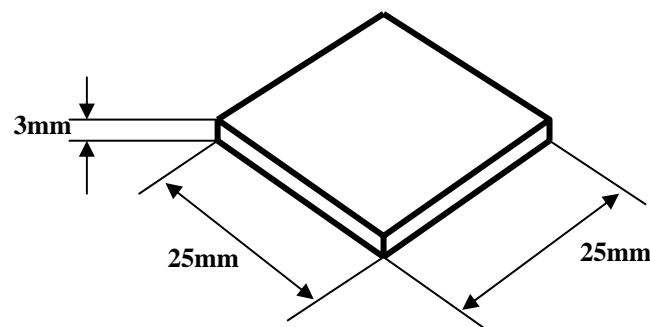


Figura 3.9 Geometria das amostras utilizadas

3.5.2 Preparação inicial das amostras

As amostras foram inicialmente cortadas a partir de uma barra de secção quadrada, utilizando um serrote mecânico. Posteriormente, foram fresadas nas suas superfícies principais, para uniformizar a sua espessura. Posteriormente, foram rectificadas numa rectificadora plana.

De forma propositada, a superfície das amostras não foi polida, para que a sua textura se aproximasse com aquela que normalmente é usada em ambiente industrial.

3.6 Caracterização dos revestimentos de TiAlSiN

3.6.1 Análise por SEM e AFM da morfologia da superfície de trabalho das amostras

Com vista a caracterizar a superfície dos substratos, foram efectuadas análises de SEM e de AFM à superfície das amostras de aço, antes de ser efectuado o revestimento. Pretendeu-se, desta forma, perceber se a textura posteriormente apresentada pelas superfícies revestidas estava ou não relacionada com a textura inicial das amostras. As imagens resultantes destas análises poderão ser observadas na figura seguinte.

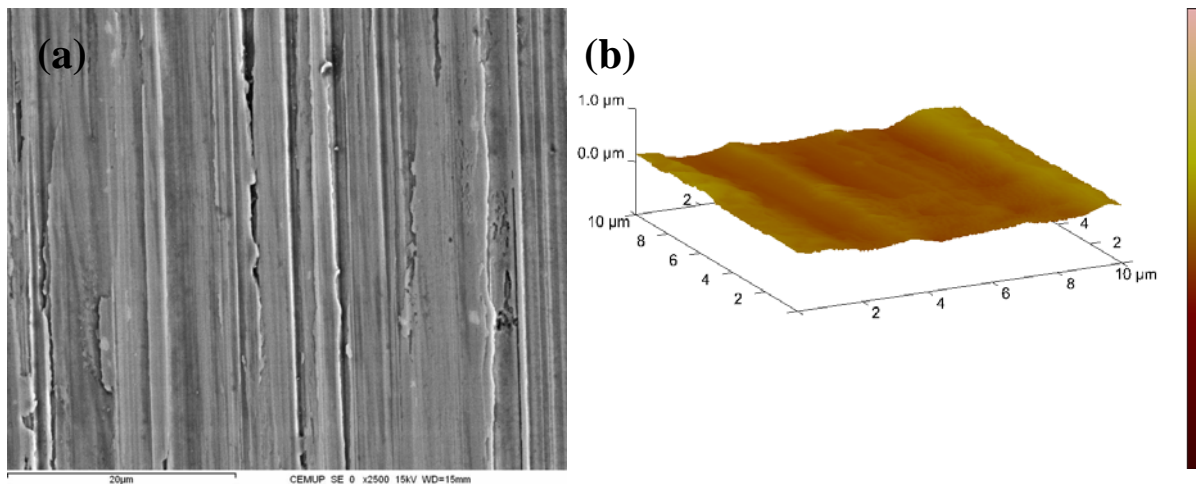


Figura 3.10 Aspecto da morfologia da superfície dos substratos obtida por SEM (a) e aspecto da textura da superfície (b), obtida por AFM, após rectificação da superfície

Através da análise de Microscopia de Força Atómica, foi possível extrair alguns dos parâmetros mais comuns na análise de superfícies. Essa análise forneceu os dados constantes na tabela 3.2 que seguidamente é mostrada.

Atendendo aos dados normalmente fornecidos, tanto pela técnica de Microscopia de Força Atómica como pela perfilometria, foram adoptados os parâmetros mais comuns.

Tabela 3.2 Valores obtidos na medição da rugosidade do substrato através de AFM

R_a	$R_{máx}$	R_z
0.128 μ m	2.067 μ m	-----

Para além destas análises, foi também efectuada a análise do perfil da superfície, assim como efectuada a medição de alguns parâmetros de rugosidade (através de perfilometria), os quais são mostrados de seguida.

Para a medição da rugosidade, foram sistematicamente efectuadas três leituras, sendo utilizado como referência para uma determinada superfície o valor médio dessas leituras. Para o comprimento de base (L_c) foi utilizado o valor de 0.8mm, tanto para as amostras de aço como para as amostras já revestidas, tendo em atenção a rugosidade esperada e a recomendação da norma BSI BS EN ISO 4288.

Tabela 3.3 Valores obtidos na medição da rugosidade do substrato através de perfilometria

R_a	$R_{máx}$	R_z
0,373 μ m	6,142 μ m	4,017 μ m

A diferença de resultados obtida, em consequência da aplicação de duas técnicas tão distintas, acaba por se tornar natural, atendendo à diferença na análise - a Microscopia de Força Atómica analisa uma área bastante diminuta, mas linha a linha, enquanto a perfilometria analisa uma linha dividida em 7 segmentos, 5 dos quais úteis, e da profunda diferença do raio de curvatura do apalpador, que é inferior a 10nm no caso do AFM, enquanto no caso da perfilometria é de cerca de 2 μ m/90° (EN ISO 3274).

De referir ainda que, no caso da perfilometria, os resultados provêm de um conjunto de seis medições, efectuadas em dois sentidos, já que era notória uma textura de sulcos leves deixados pelo processo de rectificação, orientados preferencialmente num sentido. Assim, foram efectuados três medições num sentido, designado como longitudinal (sentido dos sulcos), e outras três medições no sentido designado por transversal (perpendicular aos sulcos).

3.6.2 Análise convencional da rugosidade da superfície de trabalho das amostras

Atendendo ao já anteriormente referido, os parâmetros de rugosidade adoptados para a análise dos filmes foram exactamente iguais aos utilizados na caracterização do substrato.

Assim, e tendo agora em atenção as superfícies já revestidas a TiAlSiN, foram obtidos os seguintes valores médios:

Tabela 3.4 Rugosidade da superfície de trabalho das amostras revestidas a TiAlSiN

R_a	$R_{máx}$	R_z
0.32 μ m	5.82 μ m	3.40 μ m

O perfil R típico da superfície rectificada poderá perfeitamente ser ilustrado pela figura seguinte.

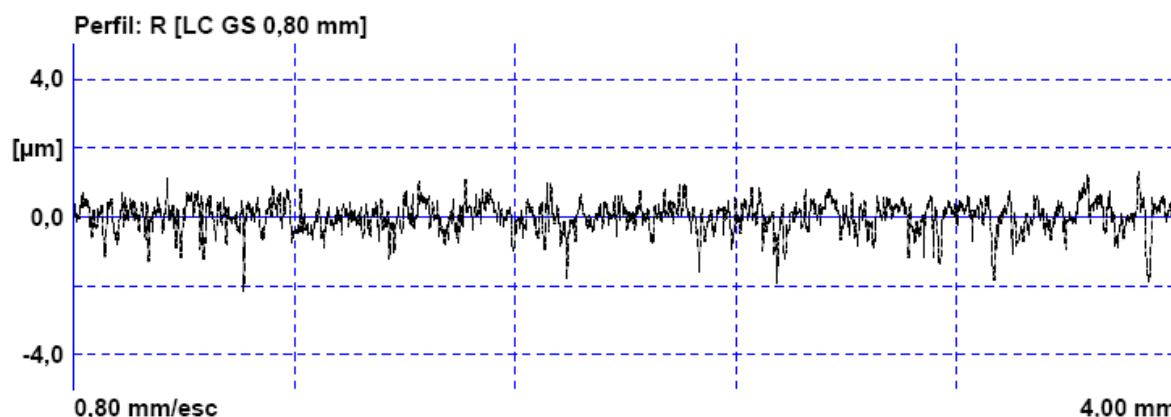


Figura 3.11 Aspecto de um dos perfis obtidos na análise por perfilometria da superfície do substrato, após rectificação

Observando estes resultados, e tendo em atenção que resultam de uma média de seis medições, efectuadas segundo duas direcções perpendiculares (três em cada direcção), verifica-se que a dispersão de valores relativamente à Rugosidade Média Aritmética (R_a) é relativamente baixa, sendo mediana para a Altura Média Pico - Vale (R_z) e bastante mais pronunciada na Altura Máxima Pico -Vale ($R_{máx}$).

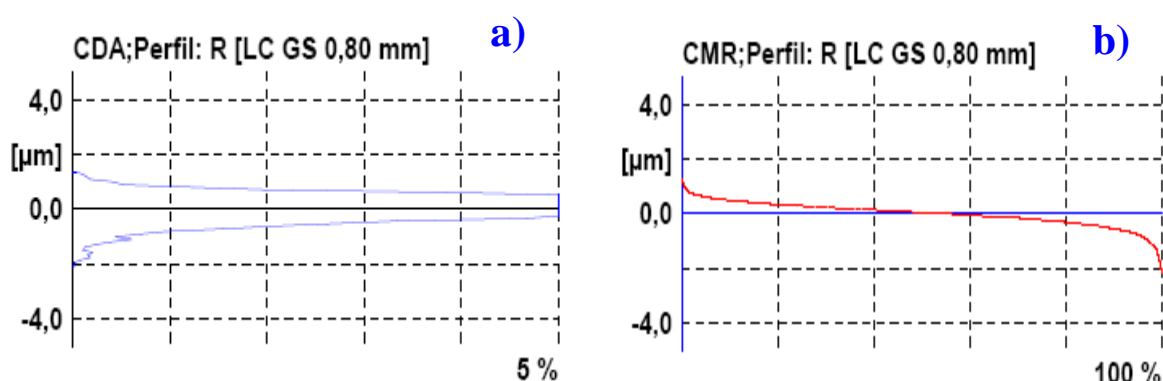


Figura 3.12 Aspecto dos perfis de distribuição de alturas (a) e da curva das áreas projectadas (*Abbott - Firestone*) (b)

Estes resultados permitem constatar que existiam certas irregularidades (vales e/ou picos) bastante pronunciadas no substrato que o filme não foi capaz de esbater. A frequência dessas irregularidades é bastante baixa (inferior a 1%), mas prejudica os valores finais obtidos. Verifica-se que existe uma óptima área de suporte (*Abbott-Firestone*), o que, em termos de funcionamento, se traduz num comportamento ao desgaste aparentemente mais favorável, principalmente se os defeitos forem predominantemente do tipo 'vale'.

3.6.3 Análise por Microscopia de Força Atômica da superfície de trabalho das amostras

Após a análise da rugosidade na superfície de trabalho das amostras, através do uso convencional do rugosímetro, foi ainda efectuada uma análise das superfícies por microscopia de força atômica. Esta técnica permite uma caracterização tridimensional da superfície. O tratamento digital dos dados obtidos pela ponta de prova durante a análise da superfície permite a obtenção de imagens da área analisada segundo o ângulo mais conveniente, com intensidade de cor variável em função da cota de cada ponto da superfície.

Considerando a superfície da amostra, foram realizadas duas análises por Microscopia de Força Atômica, uma tendo por base uma superfície de $10 \times 10 \mu\text{m}$ e outra tendo por base uma área de $50 \times 50 \mu\text{m}$. Normalmente, quanto menor é a área de análise, mais favoráveis são os valores obtidos para os parâmetros normalmente analisados. No entanto, esta análise tende a não corresponder à realidade topográfica da superfície.

Na figura 3.13 poderá ser observada a figura formada pela análise efectuada sobre uma área de $10 \times 10 \mu\text{m}$.

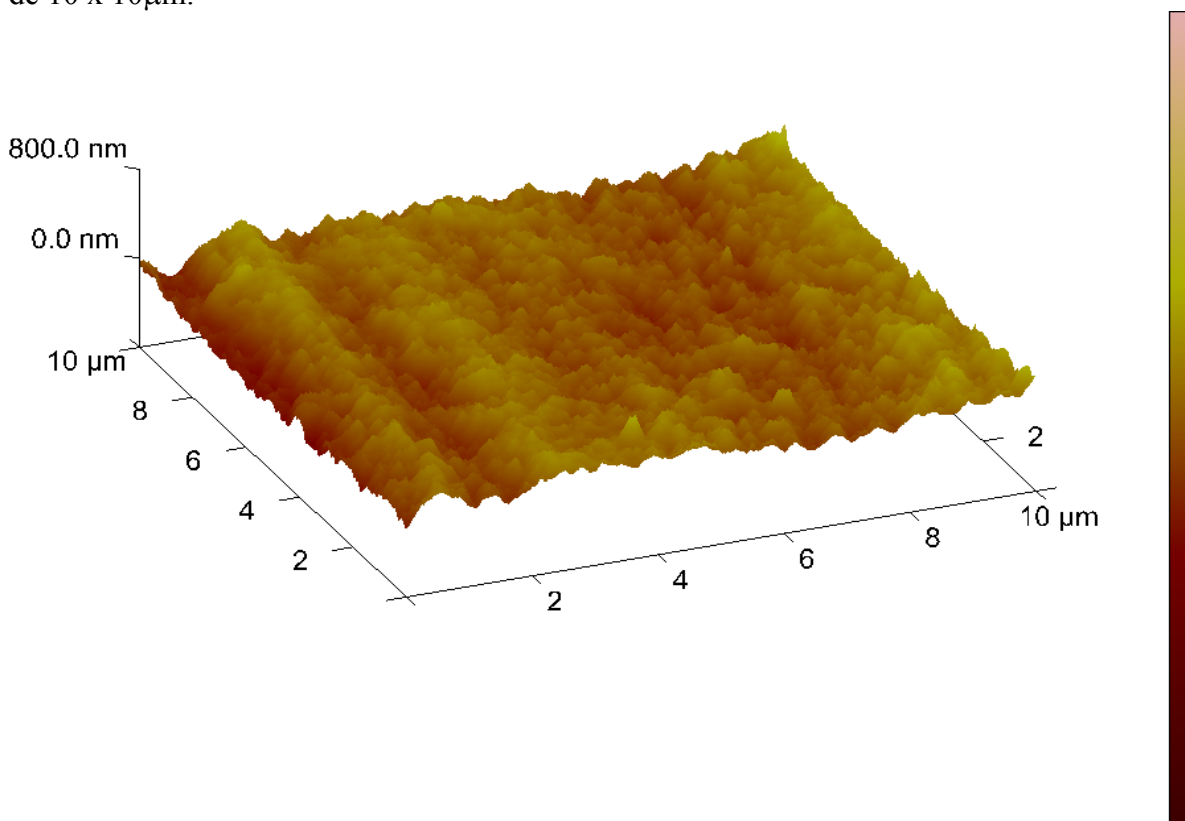


Figura 3.13 Imagem resultante da análise efectuada por Microscopia de Força Atômica sobre a superfície de uma amostra revestida com TiAlSiN (Área de análise: $10 \times 10 \mu\text{m}$)

Atendendo a que a área de análise é bastante restrita, os parâmetros de rugosidade assumem os valores que constam da tabela 3.5, que seguidamente se apresenta. Como seria de prever, os valores obtidos para os parâmetros em análise são bastante mais baixos (inferiores em uma ordem de grandeza) que os obtidos por perfilometria.

Tabela 3.5 Rugosidade da superfície de trabalho, obtida por Microscopia de Força Atómica, sobre as amostras revestidas a TiAlSiN, para uma área de 10 x 10 μ m

R_a	$R_{m\acute{a}x}$	R_z
0.06 μ m	0.63 μ m	----

Quando se estende a análise a uma área de 50 x 50 μ m, verifica-se que a topografia começa a assumir já outros contornos, verificando-se a existência de alguns ‘picos’ mais pronunciados, pouco consistentes, que se tornarão um alvo fácil num processo de desgaste por deslizamento / abrasão. A imagem resultante desta análise poderá ser observada na figura seguinte. Nesta imagem poderá já ser observada uma texturização própria do processo de rectificação plana.

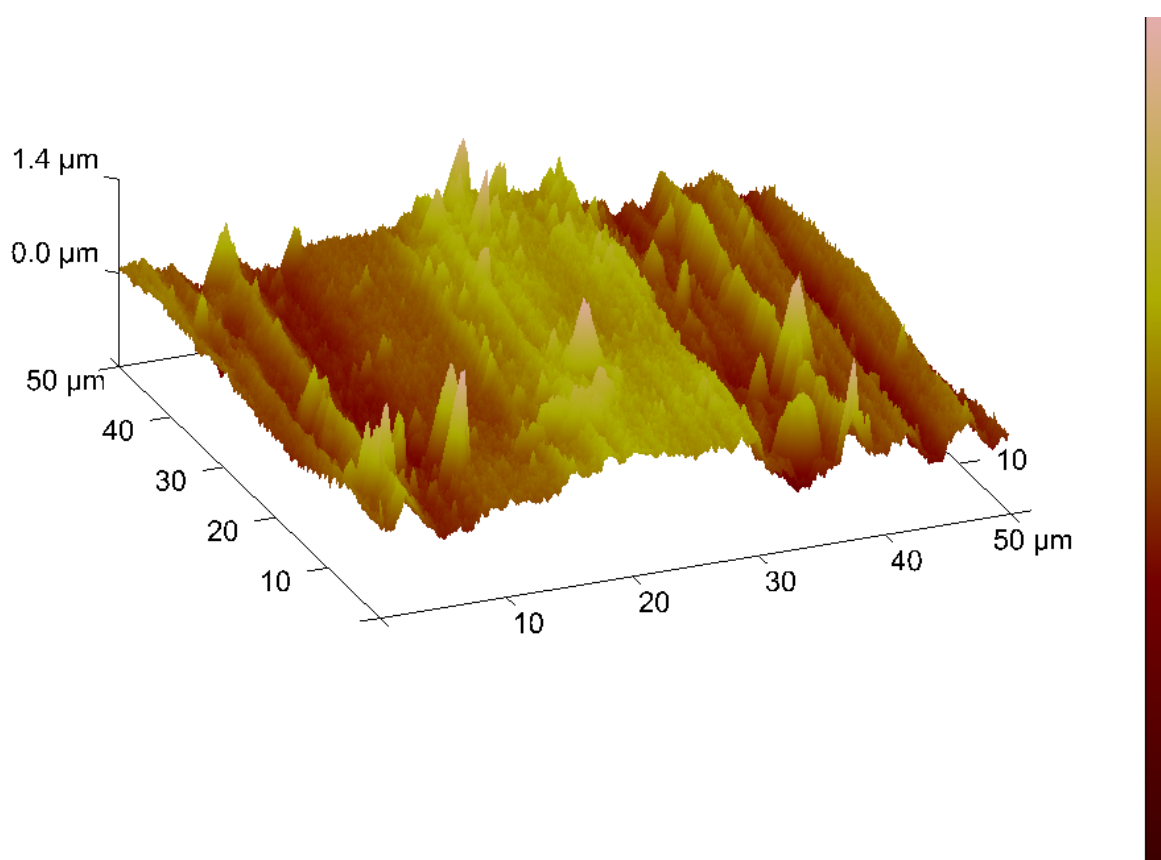


Figura 3.14 Imagem resultante da análise efectuada por Microscopia de Força Atómica sobre a superfície de uma amostra revestida com TiAlSiN (Área de análise: 50 x 50 μ m)

Observando-se os valores calculados pelo sistema de Microscopia de Força Atómica, verifica-se uma aproximação aos valores obtidos por perfilometria, principalmente em termos de Rugosidade Média Aritmética. Já nos restantes parâmetros em análise, a aproximação faz-se de forma mais gradual. De referir que, através desta tecnologia, são analisadas em simultâneo as duas direcções consideradas anteriormente. Atendendo à diferença existente entre o raio de curvatura das extremidades dos apalpadores, será de considerar que o processo de Microscopia de Força Atómica replica de melhor forma a topografia da superfície. A tabela 3.6 dá conta dos valores obtidos nesta análise.

Tabela 3.6 Rugosidade da superfície de trabalho, obtida por Microscopia de Força Atômica, sobre as amostras revestidas a TiAlSiN, para uma área de 50 x 50 μ m

R_a	$R_{m\acute{a}x}$	R_z
0.22 μ m	2.04 μ m	0.35 μ m

Relativamente aos resultados qualitativos que podem ser observados na imagem, verifica-se que existem alguns picos relativamente acentuados, que resultam claramente dos parâmetros utilizados no processo de deposição por projecção catódica (“*Sputtering*”) do filme de TiAlSiN. Em termos científicos, os filmes realizados por projecção catódica apresentam normalmente uma rugosidade extremamente baixa, replicando quase fielmente toda a topografia do substrato. No entanto, neste trabalho, que se pretende próximo da aplicação final, deverá ser salientado que nem os substratos possuíam superfícies extremamente bem preparadas, em linha com aquilo que acontece normalmente na indústria metalomecânica, nem os parâmetros de deposição foram otimizados nesse sentido, dando, pelo contrário, particular ênfase ao incremento da taxa de deposição e adesão dos filmes ao substrato.

Observando ainda a imagem 3.13, e tendo presente a imagem obtida por AFM efectuada sobre o substrato rectificadado, poderemos verificar que os picos registados na observação do filme constituem possíveis aglomerados de partículas de TiAlSiN. Em termos de processos de deslizamento / abrasão, estes picos irão interagir com a face contrária, sendo um alvo fácil neste processo de desgaste. De salientar, no entanto, que só uma análise mais cuidada da morfologia nos permitirá prever como se poderá desenrolar o processo de destacamento destes picos, e quais as suas consequências para o processo de desgaste do filme.

3.6.4 Análise da espessura e morfologia dos filmes de TiAlSiN

3.6.4.1 Análise da espessura dos filmes

Com vista a proceder à análise e medição da espessura do filme de TiAlSiN, uma das amostras disponíveis foi cortada e preparada, através de um procedimento normalmente utilizado em metalografia.

Assim, e após o corte em máquina de corte de amostras, a amostra foi montada num sistema rígido de baquelite, utilizando um equipamento STRUERS PREDOPRESS, tornando o conjunto mais fácil de manusear no processo de preparação da superfície. Seguidamente, procedeu-se à lixagem da superfície, utilizando lixas de 220, 500 e 1200 mesh, tendo o cuidado de rodar a amostra de lixa para lixa, com o intuito de eliminar riscos deixados pelo processo anterior. Posteriormente, foi efectuada o polimento, com uma solução de pó de diamante de 3 μ m, primeiro, e de 1 μ m depois. Mesmo após este procedimento, ficaram ainda alguns pequenos riscos, possivelmente provenientes de pequenas partículas duras do filme que se iam desprendendo durante o polimento. Devido à elevada diferença de dureza entre as partículas do filme e o substrato, estas partículas, de maior dimensão do que os grãos de diamante utilizados no polimento, promovem a riscagem do substrato, desde o momento em que se libertam até saírem da zona de contacto. No entanto, estes pequenos riscos não inviabilizavam a observação da espessura e regularidade do filme.

As imagens relativas à observação da secção em corte da amostra poderão ser observadas na figura seguinte.

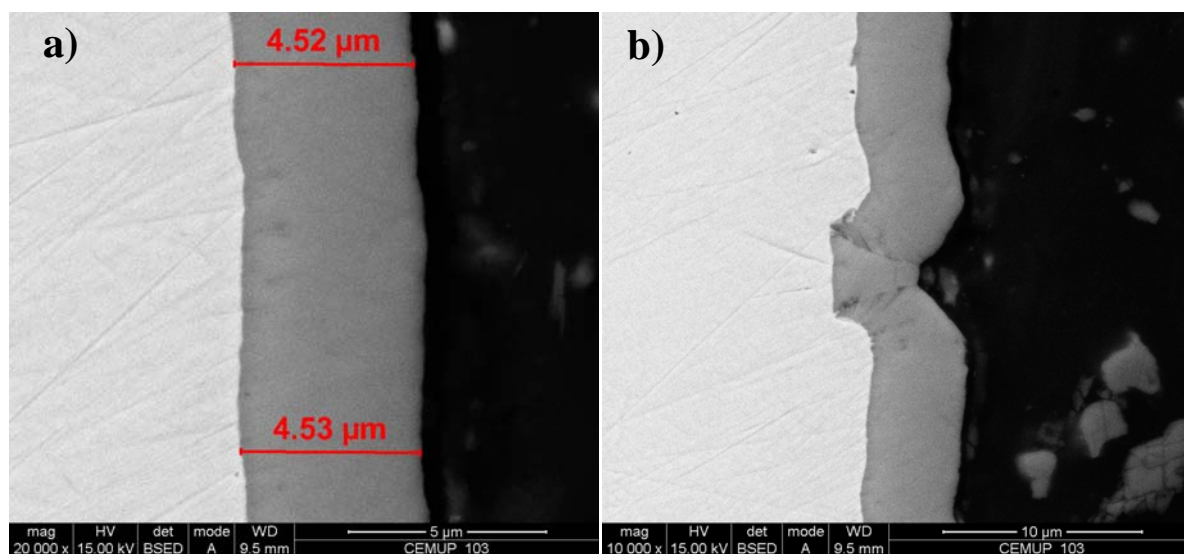


Figura 3.15 Imagens resultantes da observação da secção, em corte, de uma amostra revestida com TiAlSiN

Poderemos observar que o filme apresenta uma espessura muito regular, na ordem dos 4,5μm, conforme está patente nas medições efectuadas sobre a imagem da figura 3.15 (a). Poderemos ainda observar que a topografia do substrato é seguida na íntegra pelo filme, mesmo quando o mesmo apresenta pequenos defeitos, como é o caso apresentado na figura 3.15 (b). Este comportamento é típico dos filmes efectuados por PVD - Projecção Catódica. Poderá ainda ser notado que, perante a presença de defeitos no substrato, e apesar de se verificar o seguimento da topografia, o modo de crescimento é ligeiramente diferente, ou seja, a acumulação de partículas projectadas cria determinadas interfaces relativamente bem vincadas, as quais poderão vir a tornar-se nefastas durante um processo de contacto e deslizamento. Efectivamente, as interfaces mostradas no centro da figura 3.15 (b), permitirão supor que esses serão locais preferenciais de rotura do filme durante um processo de deslizamento, em que as tensões de corte na superfície serão bastante acentuadas. Este será um ponto a ter em consideração na análise do desgaste.

3.6.4.2 Análise da morfologia dos filmes

Para analisarmos mais detalhadamente a morfologia do filme e a forma como o mesmo se foi constituindo, foi efectuado um corte em ‘V’ na face oposta de uma amostra, sendo a mesma partida mecanicamente, com o auxílio de dois alicates universais, e procurando que a rotura fosse conseguida essencialmente à custa de esforços de flexão e tracção, para evitar danos na superfície do filme. Neste processo, e numa primeira fase, utilizamos azoto líquido para promover uma fractura frágil mas, devido a um processo de contaminação com cálcio, provavelmente proveniente do recipiente onde foi vazado o azoto líquido, a superfície encontrava-se quase toda contaminada, o que inviabilizou a análise. Seguidamente, foi efectuada nova rotura, agora sem utilizar o azoto líquido, o que degradou mais a superfície de fractura mas, mesmo assim, permitiu uma análise com qualidade da morfologia do filme.

Efectuada a rotura do filme, procedeu-se à análise da superfície de fractura através de microscopia electrónica de varrimento, da qual são mostradas imagens na figura seguinte.

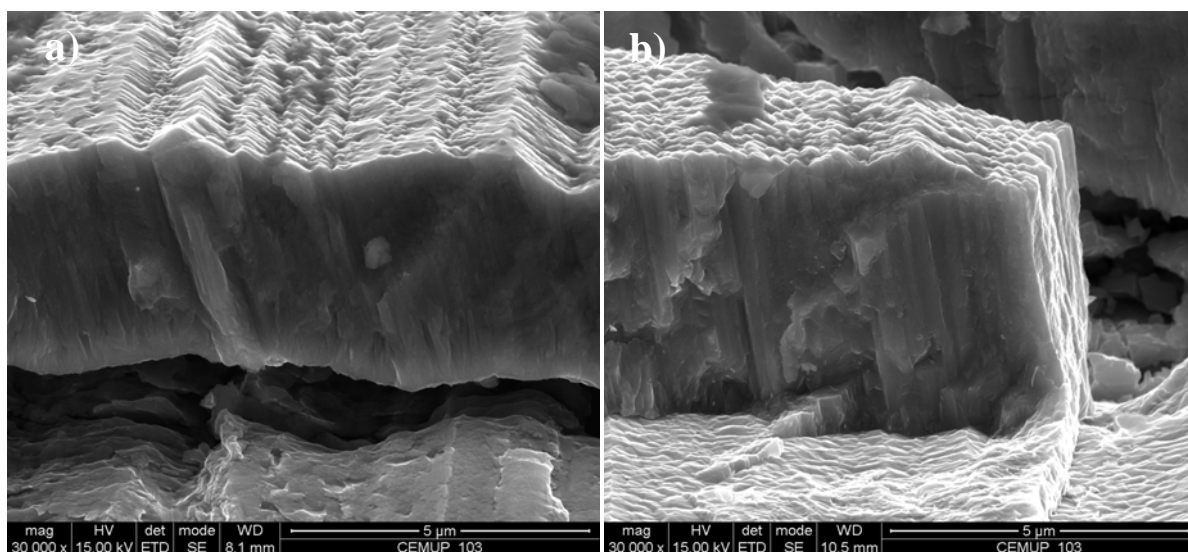


Figura 3.16 Imagens resultantes da observação da morfologia e tipologia de crescimento de um filme de TiAlSiN

As imagens da figura 3.16 foram realizadas aproveitando a curvatura da superfície de rotura realizada por acção mecânica. Por esse facto, não é possível quantificar a sua inclinação com precisão, relativamente ao plano horizontal. Tendo em atenção a figura (a), verifica-se mais uma vez que a morfologia do substrato é replicada de forma quase integral na superfície do revestimento. Tanto nesta imagem como na figura 3.16 (b), poderá observar-se uma estrutura colunar bem vincada. Esta estrutura indica a forma organizada e competitiva como o filme se vai construindo. A forma de crescimento está particularmente relacionada com os parâmetros de deposição utilizados no processo de deposição catódica.

Em termos de resistência ao corte, solicitação mais comum em processos de desgaste por deslizamento, esta estrutura é bastante favorável, já que impedirá, na medida do possível, a fácil progressão de fendas em direcções paralelas à superfície do substrato. Em termos de resistência à corrosão, esta não é a melhor estrutura, devido ao facto de apresentar uma maior permeabilidade a agentes corrosivos, situação que poderá ocorrer se este tipo de revestimento for aplicado em moldes para a injeção de plásticos mais susceptíveis à libertação de gases corrosivos, como é o caso do ABS (Acrilonitrilo Butadieno Estireno), que é vulgarmente utilizado com reforços curtos de fibras de vidro.

É ainda possível verificar que a morfologia que é transmitida à superfície, resulta quase de forma linear do crescimento de cada coluna de partículas, as quais competirão entre si de forma muito bem organizada na fase de crescimento do filme.

Isso mesmo poderá ser observado na figura 3.17 (a), onde se verifica uma homogeneidade bastante grande entre o tamanho de cada partícula que constitui, simultaneamente, a extremidade da coluna e a superfície. No entanto, observando a figura 3.17 (b), verifica-se que existem, distribuídas de forma aleatória e apresentando dimensões não homogéneas, algumas partículas que sobressaem do filme. A implantação destas partículas no filme

mostra-se extremamente consistente, podendo a sua origem estar associada a um dos seguintes factores:

- Projecção de partículas de maiores dimensões, no início do processo, que irão privilegiar um crescimento sob a forma de agregado, centrado em torno do cristal / partícula inicial e tirando partido de alguma falta de competitividade de crescimento de partículas adjacentes, sob a forma colunar;
- Projecção de partículas de maior dimensão, a partir do substrato, as quais, devido à sua maior massa, terão maior energia cinética à chegada à superfície, e penetrarão na superfície, aproveitando a estrutura colunar existente na superfície;
- Aglomeração de colunas numa determinada fase do crescimento, apenas em locais onde ocorram condições físicas e termodinâmicas propícias à formação de aglomerados deste género.

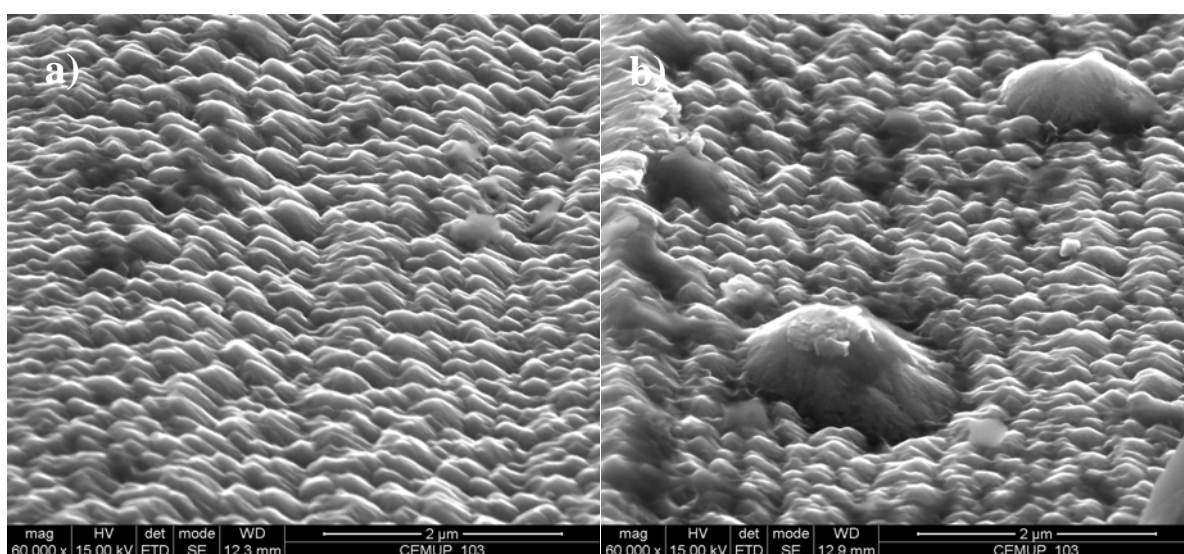


Figura 3.17 Imagens resultantes da observação da morfologia de um filme de TiAlSiN

De referir que, atendendo ao aspecto robusto que apresentam, não será previsível que tensões de corte na face superior destes aglomerados possam levar à desagregação dos mesmos. Assim, é previsível que, perante as forças de corte desenvolvidas na sua extremidade - a primeira a entrar em contacto com a contra-face -, se verifique uma deslocação e/ou destacamento do agregado.

Estes aglomerados, que sobressaem da superfície, para além de serem parcialmente responsáveis pelos valores relativamente elevados dos parâmetros de rugosidade, poderão contribuir de forma decisiva para a degradação do filme durante o processo de deslizamento, dependendo da forma como os mesmos se encontram solidários ou não com o filme em que estão inseridos.

Assim, poderemos enumerar as seguintes hipóteses de comportamento dos agregados perante situações de desgaste por deslizamento / abrasão:

- Os aglomerados, quando solicitados na sua extremidade superior, terão tendência a destacar-se do revestimento, dando origem a uma partícula solta no contacto,

com dimensões apreciáveis (relativamente à espessura do filme), o que dará origem a um processo de desgaste por abrasão a três corpos;

- O desgaste vai-se produzindo paulatinamente no topo dos agregados, verificando-se a descoesão do mesmo, através da libertação de pequenas partículas.

3.6.5 Análise da micro-dureza do revestimento de TiAlSiN

Atendendo à reduzida espessura dos filmes em análise, torna-se indispensável utilizar níveis de carga suficientemente baixos para minimizar a influência do substrato na leitura dessa mesma dureza. No entanto, e atendendo a heterogeneidade e rugosidade já atrás referida, as impressões deixadas terão tendência a provocar dificuldades evidentes de leitura, não apenas por necessitarem de sistemas de ampliação mais potentes, mas também por apresentarem algumas dificuldades de definição de contorno.

Assim, e com vista a superar algumas das dificuldades enunciadas, foram efectuadas indentações com um indentador Vickers, aplicando três níveis de carga distintos: 0.245N, 0.49N e 0.98N. Para cada nível de carga foram efectuados vários ensaios, verificando-se que alguns não apresentavam condições para serem medidos, visto o indentador ter tocado um agregado do revestimento e registar-se uma distorção significativa da indentação deixada no filme. Assim, e do conjunto realizado, foram adoptadas as três melhores medições efectuadas.

Dada a diminuta impressão deixada nos filmes, principalmente pelas cargas mais baixas, o sistema de ampliação do micro - durómetro mostrou-se incapaz de definir com exactidão a delimitação das diagonais. Assim, foi necessário recorrer ao microscópio electrónico de varrimento, para proceder à análise e medição das impressões. Optou-se por inscrever um quadrado no sítio da indentação para, além de facilitar e homogeneizar a leitura, permitir uma avaliação mais exacta do formato da indentação.

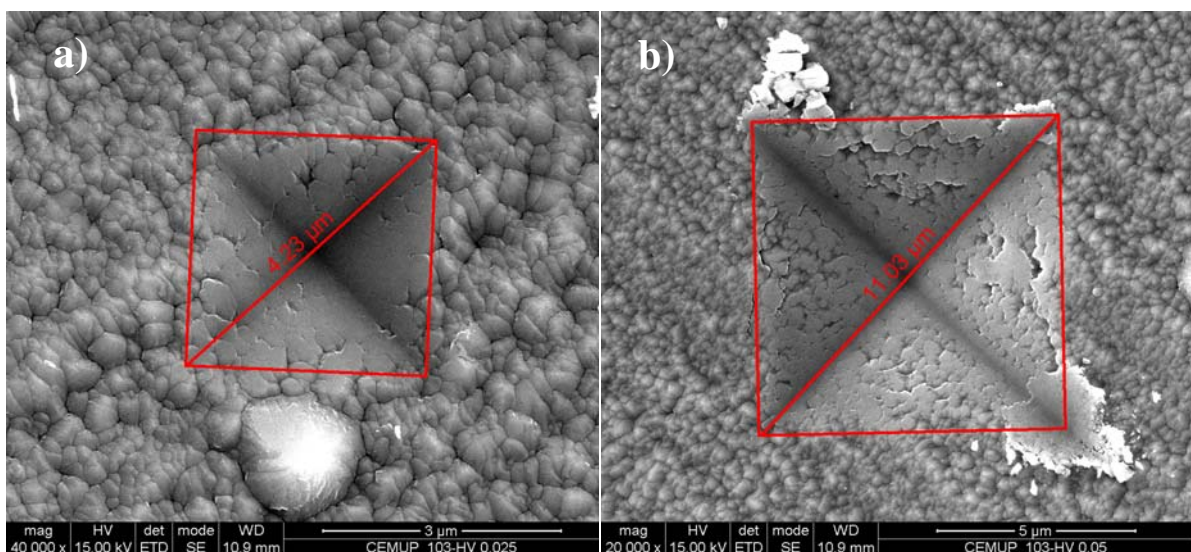


Figura 3.18 Imagens resultantes da observação de algumas das indentações efectuadas a 0.245N (a) e 0.49N (b)

Utilizando a expressão abaixo transcrita, foram seguidamente calculados os valores da micro-dureza para cada uma das cargas.

$$HV \approx 0.102 \cdot \frac{2 \cdot F \cdot \sin\left(\frac{136^\circ}{2}\right)}{d^2} = 0.1891 \cdot \frac{F}{d^2} \quad (8)$$

De referir que, no caso presente, não foram medidas as duas diagonais da impressão deixada no filme, já que se fez a aproximação através da inscrição de um quadrado na indentação. A diagonal desse quadrado define de forma automática a média das diagonais, eliminando possíveis subjectividades de leitura em situações onde a rugosidade ou a presença de pequenos aglomerados no bordo da indentação dificultam a definição concreta do término da diagonal impressa.

Com a expressão anterior, e tendo por base as medições realizadas, os resultados foram compilados na tabela seguinte, verificando-se, como seria de esperar, um decréscimo dos valores da dureza à medida que a carga é incrementada, fazendo-se notar de forma mais evidente a influência do substrato.

Tabela 3.7 Resultados obtidos na análise da micro-dureza dos filmes de TiAlSiN

Carga	Diagonais Medidas	Média das 3 Diagonais	Dureza Calculada
0.245N	$4.22 \cdot 10^{-6}\text{m}$	$4.22 \cdot 10^{-6}\text{m}$	2.601GPa
	$4.23 \cdot 10^{-6}\text{m}$		
	$4.20 \cdot 10^{-6}\text{m}$		
0.49N	$11.07 \cdot 10^{-6}\text{m}$	$11.03 \cdot 10^{-6}\text{m}$	0.762GPa
	$10.98 \cdot 10^{-6}\text{m}$		
	$11.03 \cdot 10^{-6}\text{m}$		
0.98N	$16.35 \cdot 10^{-6}\text{m}$	$16.29 \cdot 10^{-6}\text{m}$	0,699GPa
	$16.28 \cdot 10^{-6}\text{m}$		
	$16.24 \cdot 10^{-6}\text{m}$		

Analisando os resultados obtidos, poderemos constatar que:

- Dos resultados obtidos, apenas o efectuado com a carga de 0.245N (25g) apresenta valores próximos dos esperados para a dureza do TiAlSiN;
- Mesmo para esta carga, o comprimento da diagonal média da indentação é semelhante ao valor obtido para a espessura do filme, o que leva a antever que, mesmo com uma carga bastante baixa, já existirá influência do substrato;
- Os valores obtidos para as cargas de 0.49N e 0.98N estão próximos um do outro, mas muito afastados do valor obtido para a carga de 0.245N e do valor esperado;
- Verifica-se assim que, acima da carga de 0.245N, a influência do substrato se faz notar de forma muito significativa, fornecendo resultados que não parecem estar em linha com os valores aceitáveis para este tipo de revestimento.

3.6.6 Análise da adesão do revestimento de TiAlSiN ao substrato por “*scratch-test*”

A adesão dos filmes de TiAlSiN foi realizada com recurso a um equipamento de realização de “*scratch-tests*”. Para o efeito, foi utilizado o equipamento CSEM REVETEST descrito na secção 3.3.5 deste capítulo, e que se encontra instalado no Departamento de Mecânica da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra.

Para a realização dos testes, tendo em atenção as dimensões das amostras e tendo por base os resultados de adesão esperados para este tipo de filme, foram escolhidos os seguintes parâmetros:

- Velocidade de aplicação da carga: $100\text{N}\cdot\text{min}^{-1}$
- Velocidade de deslocamento: $10\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$
- Intervalo de aplicação da carga: 0 - 80N

As amostras foram sucessivamente colocadas no respectivo suporte de apoio, procedendo-se de seguida ao ajuste da posição do indentador. Atendendo a que os filmes realizados por PVD se apresentavam texturados, devido à rectificação dos substratos, e para dissipar possíveis dúvidas relativamente aos fenómenos de falha de coesão ou de adesão dos filmes, foram efectuados três ensaios segundo cada uma das direcções: paralela e perpendicular à textura da superfície.

O estado do indentador de diamante foi verificado antes da realização dos testes. De salientar que este equipamento não estava provido de sistema de detecção de emissão acústica, pelo que não foi feita a recolha dos dados por esta via.

Para proceder à análise dos fenómenos decorridos durante o percurso do indentador, foi efectuada uma observação muito cuidada do sulco deixado, por forma a identificar se e onde teriam ocorrido falhas de coesão no filme e de adesão entre o filme e o substrato. Atendendo a que a carga máxima exercida pelo indentador sobre o conjunto filme/substrato foi de 80N, foram identificados os pontos de interesse no percurso realizado pelo indentador - L_{c1} correspondente a problemas de falhas de coesão e L_{c2} relativo a problemas de falha de adesão - sendo calculada a carga a que cada fenómeno ocorreu em função da distância percorrida pelo indentador.

Os resultados obtidos, correspondentes às observações e medições efectuadas com recurso à microscopia óptica, poderão ser observados na tabela seguinte.

Tabela 3.8 Registo da carga à qual se registaram falhas de coesão ou de adesão nos filmes de TiAlSiN, segundo ensaios de “*scratch-test*” efectuados na direcção longitudinal e transversal à textura da superfície

Direcção	Carga à qual ocorrem falhas (N)	
	Coesivas (L_{c1})	Adesivas (L_{c2})
Transversal	17	25
Longitudinal	15	26

Para apuramento dos valores observados na tabela anterior, foram analisados por microscopia óptica os três sulcos efectuados em cada direcção, medida a distância a que

ocorre a primeira falha de coesão e/ou de adesão, e feita a média da carga a que cada uma dessas falhas ocorre.

Na figura seguinte poderão ser observados os três ensaios de “*scratch-test*” efectuados na direcção perpendicular às estrias/textura da superfície. Conforme se poderá observar de uma forma não muito pormenorizada, existe uma baixa dispersão de resultados, verificando-se um comportamento muito similar do revestimento nos três ensaios efectuados nesta direcção.

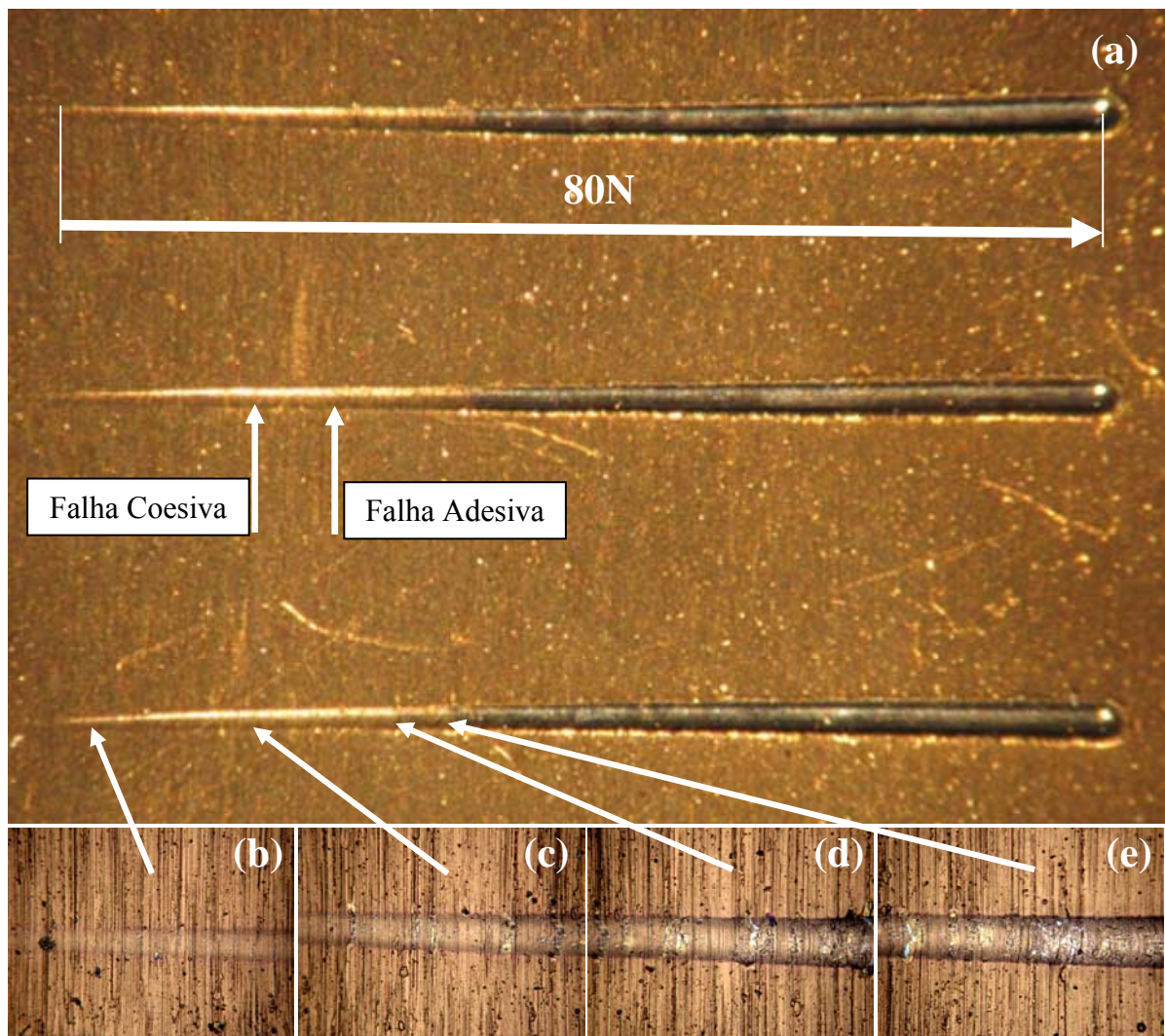


Figura 3.19 Imagem dos três sulcos efectuados por “*scratch-test*” sobre um filme de TiAlSiN (a), segundo a direcção transversal às estrias deixadas pela rectificação, com destaque para alguns fenómenos como o início da actuação da carga (b), o início das falhas coesivas (c), o início das falhas adesivas (d) e a generalização de falhas adesivas (e)

Uma análise mais detalhada do sulco proporcionou a detecção de alguns fenómenos de falha que poderão ser observados nas figuras 3.20 e 3.21.

Na figura 3.20 poderá ser observada a primeira falha coesiva, correspondente a um defeito de deformação plástica descontínua do filme. Neste caso, como as estrias estão dispostas numa direcção perpendicular ao deslizamento do indentador, seria de esperar uma ligeira acumulação de material proveniente do filme. Como este fenómeno se dá para uma carga relativamente diminuta, e como a dureza do filme é bastante elevada, o filme não cede de forma contínua à pressão exercida pelo indentador, denotando apenas de forma esporádica falhas coesivas, que irão coincidir, em grande parte, com defeitos topográficos oriundos do substrato. Aliás, conforme se poderá observar na figura seguinte, a maior parte dos defeitos que são perceptíveis no sulco estão colocados no alinhamento de estrias do filme, induzidas por sua vez pelo substrato. Ao contrário do que acontece em determinados casos, não se verifica uma acumulação de material do filme em torno do indentador, provocando deformações plásticas conformes (com a geometria do indentador) ao longo do sulco. Verificam-se sim algumas pequenas fissuras transversais, não perfeitamente alinhadas com a textura do substrato, embora acompanhando esta de muito perto. No bordo do sulco aparecem os primeiros sinais de rebentamento do filme, devido a fenómenos de descoesão interfacial (“*interfacial spallation*”). O aparecimento deste tipo de falha neste filme poderá ser explicado pela elevada dureza que apresenta, conforme resultados anteriormente apresentados, e que permitem concluir que o nível de dureza não será compatível com certos fenómenos de avaria, normalmente associados a deformações plásticas, mas sim com a rotura do próprio filme, sem que as fissuras cheguem obrigatoriamente à interface filme/substrato.

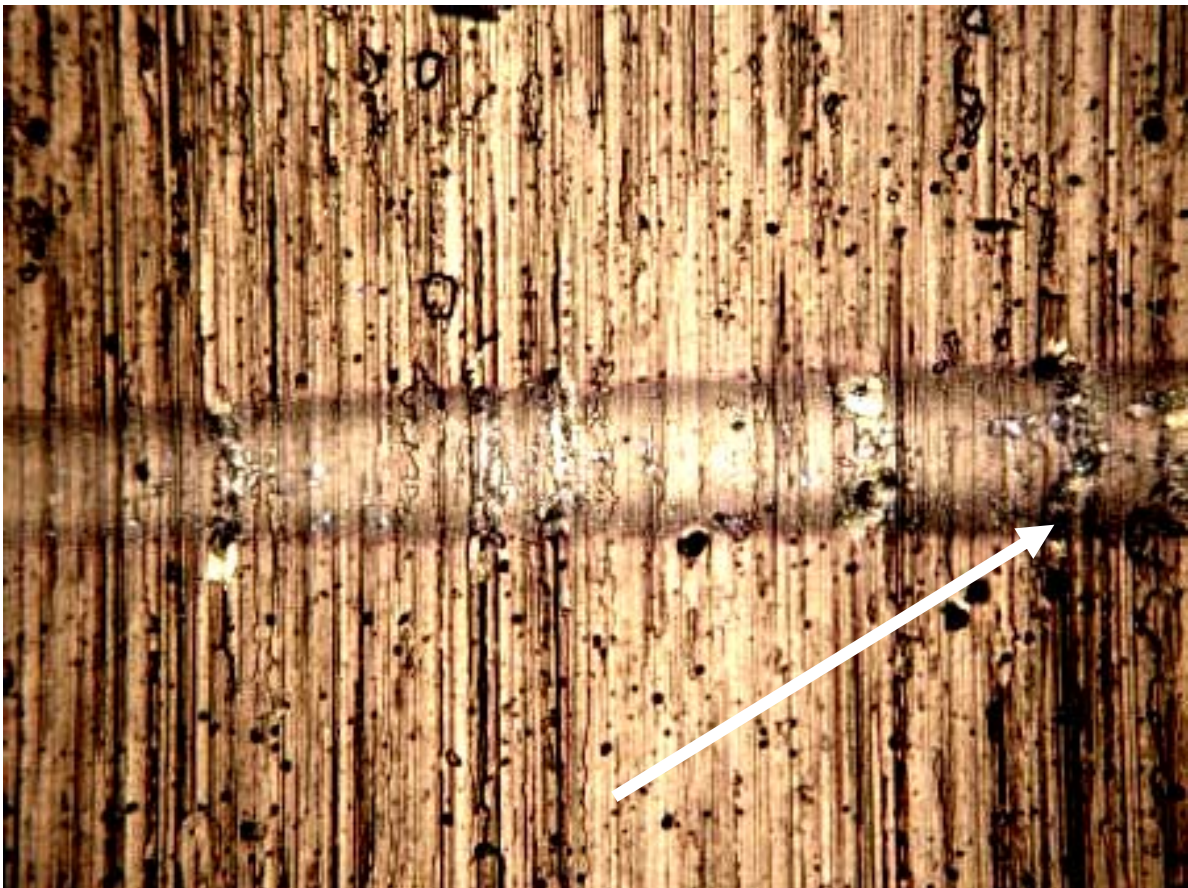


Figura 3.20 Primeira falha coesiva, registada quando estava aplicada uma carga de 17N (direcção transversal)

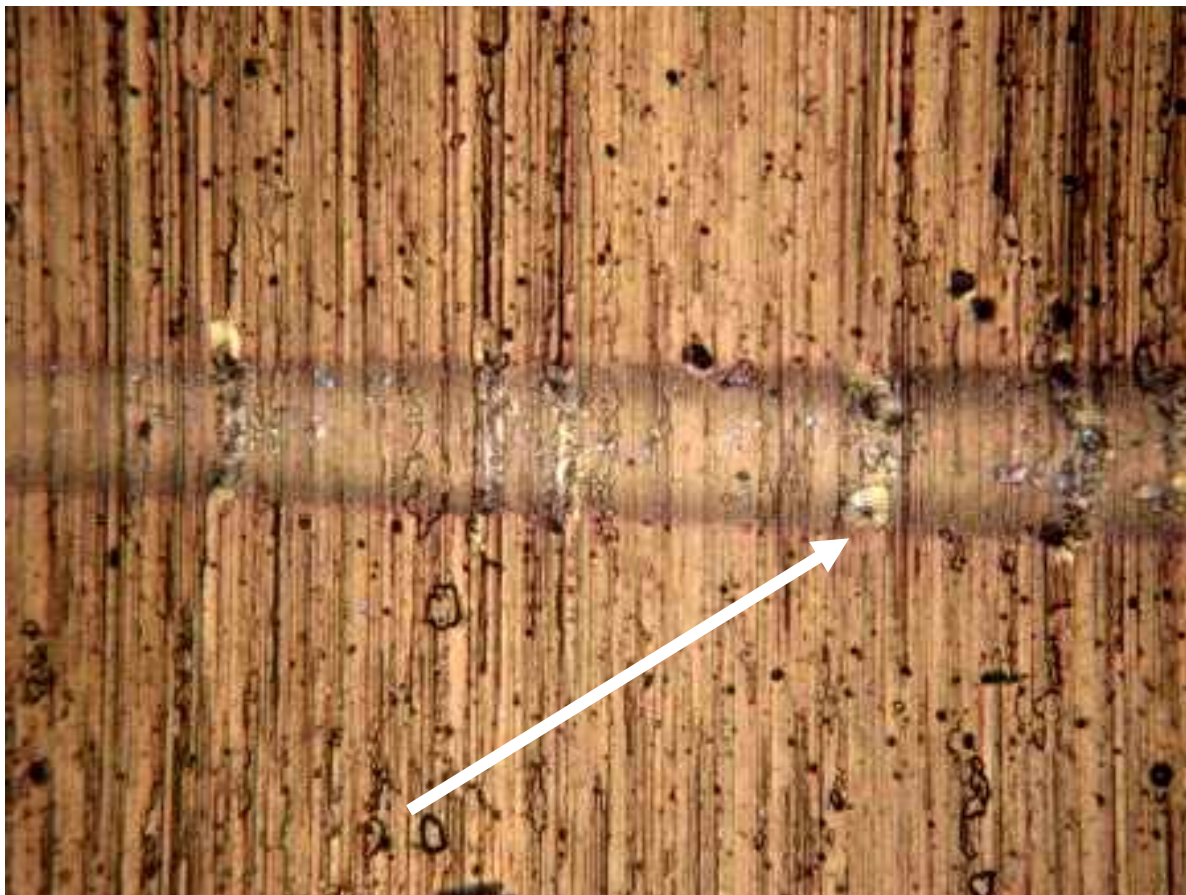


Figura 3.21 Primeira falha adesiva, registada quando estava aplicada uma carga de 25N (direcção transversal)

Já no que concerne a falhas adesivas, a primeira ocorre quando se encontra aplicada uma carga normal de 25N, registando-se um destacamento esporádico do filme (*“local spallation”*) numa zona de fronteira entre o sulco provocado pelo deslocamento do indentador e o restante filme. Apesar de ser um fenómeno isolado, a partir dessa carga começam a verificar-se outros fenómenos idênticos, tanto na fronteira como no interior do sulco. Quando se encontra aplicada uma carga de 33N, já os fenómenos de destacamento se tornam bastante frequentes.

De salientar que, para efeitos de quantificação da carga crítica que leva à avaria do filme, nesta direcção de deslocamento, se deverá considerar os 17N (primeira falha coesiva), embora a primeira falha adesiva, de destacamento, se verifique apenas aos 25N.

Para uma direcção de deslocamento do indentador paralelamente às estrias da textura da superfície rectificada, fez-se exactamente o mesmo estudo, verificando-se que os resultados diferiam de forma não substancial.

Conforme poderá ser visto na figura 3.22, o aparecimento das primeiras falhas coesivas são evidentes, assim como o aumento da dimensão das mesmas num curto espaço de deslocamento do indentador. A primeira falha ocorre para uma carga normal de cerca de 15N.



Figura 3.22 Primeira falha coesiva (seta superior), registada para uma carga normal de 15N e falhas subsequentes (direcção longitudinal)



Figura 3.23 Primeira falha adesiva, aos 26N de carga normal (direcção longitudinal)

Numa primeira fase, o indentador provoca falhas coesivas que se devem à formação de bandas de material que se acumula na frente do indentador, enquanto este se desloca. Estas bandas, com algumas fissuras e forma irregular, não apresentam uma frequência constante, factor que se poderá ficar a dever à elevada dureza e baixa deformabilidade do revestimento. Nesta fase, as falhas coesivas ainda não demonstram qualquer tendência para o destacamento do filme.

Na figura 3.23 poderá observar-se que o sulco deixa de apresentar os defeitos coesivos anteriormente descritos, de forma algo inesperada, e passa a apresentar uma deformação conforme com a parte frontal do indentador, a qual se intensifica também numa curta distância. É precisamente sobre estas bandas que se inicia o destacamento do filme, verificando-se assim o início das falhas adesivas, conforme é indicado na figura 3.23.

De um modo geral, poderá dizer-se que os valores de carga correspondentes às primeiras falhas, em cada uma das direcções, e para cada um dos tipos de falha, são relativamente modestos. No entanto, e consultando a literatura disponível, poderá constatar-se que alguns filmes apresentavam valores quantitativos da adesão ainda mais baixos do que os agora obtidos e, em termos de resistência ao desgaste por abrasão, apresentavam resultados promissores.

Assim, e tendo em vista a confirmação da adesão do filme ao substrato, foi utilizada ainda outra técnica, de forma a permitir uma análise mais fiável desta propriedade.

3.6.7 Análise da adesão do revestimento de TiAlSiN ao substrato por indentação

Vários investigadores têm utilizado a indentação Rockwell como forma de averiguar a adesão de filmes PVD ou CVD ao substrato. Esta análise, conforme foi já referido na revisão bibliográfica, baseia-se na análise do comportamento do filme no bordo de uma indentação realizada com um indentador cónico de diamante, do tipo Rockwell.

Com vista à análise referida, foram efectuadas indentações com recurso a um Durómetro EMCO M4U. As indentações foram efectuadas com recurso a várias cargas: 5, 10, 30 e 50Kgf. As indentações foram observadas com ampliações de 100 e 200 vezes.

Conforme se poderá observar pelas imagens da figura 3.24, o bordo das indentações apresenta-se extremamente regular. Isto denota que a adesão entre o filme e o substrato é bastante boa, já que, de outra forma, o filme destacar-se-ia aproveitando as estrias da textura da superfície, dando lugar a um contorno irregular em torno da circunferência correspondente à maior secção do indentador que penetrou no conjunto substrato / filme.

Enquanto para as cargas de 5 e 10Kgf não eram visíveis quaisquer fissuras no bordo da indentação, nas marcas obtidas com 30 e 100Kgf eram já visíveis fissuras radiais, de curta amplitude, distribuídas de forma aleatória pelo bordo, embora com comprimentos muito similares. De acordo com a Norma VDI 3198: 1991, estas falhas são classificadas como aceitáveis, e do tipo HF1. Na figura 3.25 é mostrado um pormenor da indentação efectuada com uma carga de 100Kgf e uma ampliação de 200 vezes.

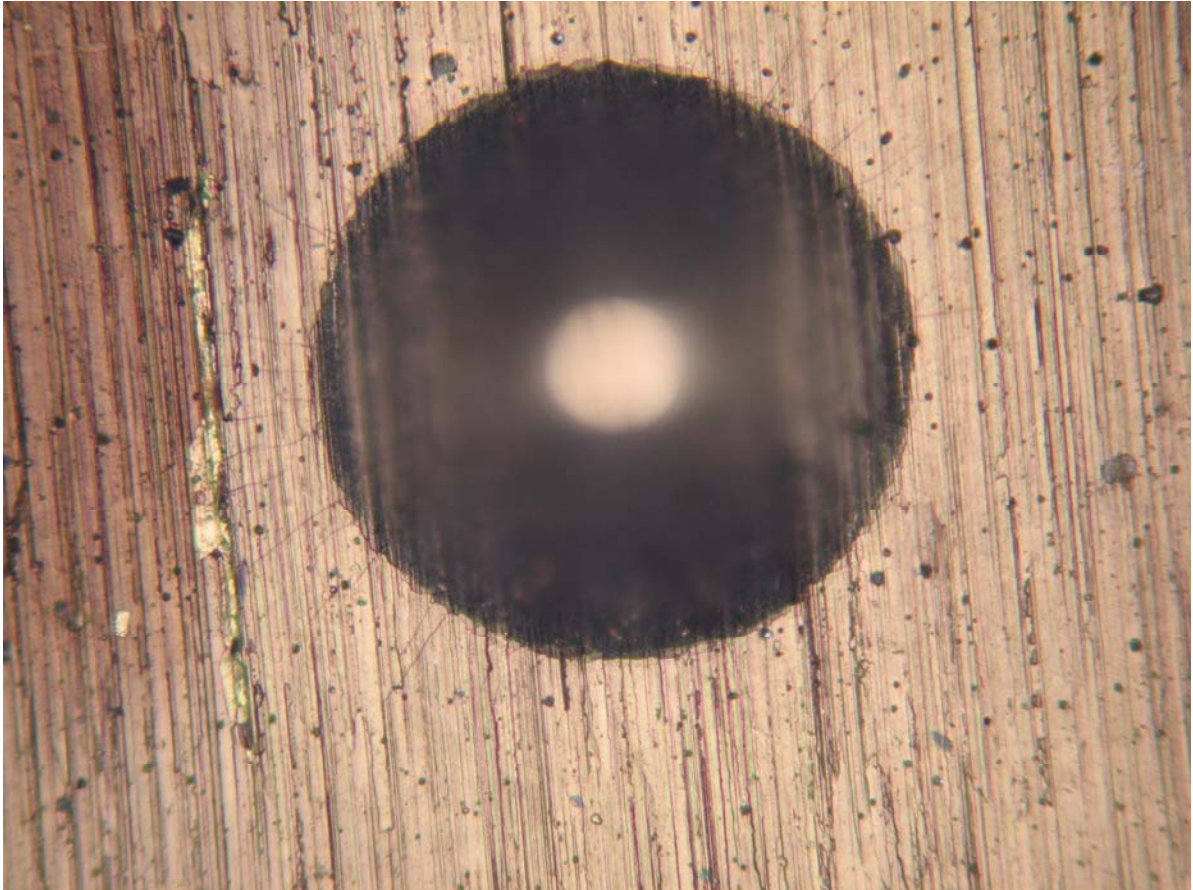


Figura 3.24 Indentação efectuada com um indentador Rockwell, com uma carga de 30Kgf, sendo observada com uma ampliação de 200 vezes

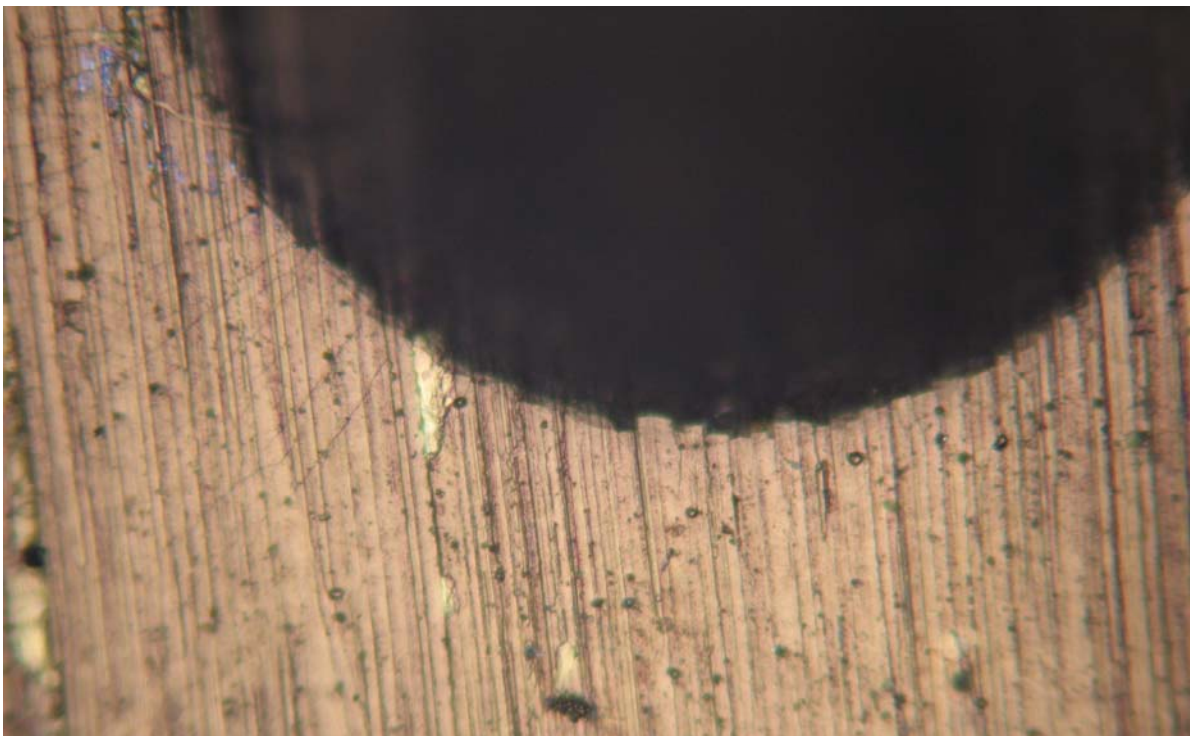


Figura 3.25 Pormenor da inentação efectuada com 100Kgf, sendo utilizada uma ampliação de 200 vezes

Constata-se assim que existe uma boa adesão entre o filme e o substrato, contrariando de certa forma os resultados quantitativos modestos obtidos nos “*scratch-tests*”.

Será então de esperar que os resultados dos ensaios de micro-abrasão não sejam afectados por problemas de falta de adesão.

3.6.8 Análise da resistência ao desgaste do revestimento de TiAlSiN

Um dos principais objectivos deste trabalho passa pela caracterização da resistência ao desgaste do revestimento em questão.

Para testar a resistência ao desgaste de filmes duros bastante finos, poderemos utilizar diversos tipos de tribómetro e configurações, mas, sem dúvida que a micro-abrasão, utilizando uma configuração do tipo “esfera - em - plano” é a mais adequada, principalmente quando queremos simular esforços tangenciais (moldes para a injeção de plásticos reforçados) relativamente moderados e que provocam essencialmente abrasão.

Assim, foi utilizado o tribómetro PLINT TE66 já anteriormente referido, o qual cumpria todos os requisitos necessários para a realização deste trabalho.

Apesar de existirem algumas recomendações quanto à granulometria do abrasivo a utilizar no ensaio, não é frequente existirem trabalhos nos quais seja estudada a influência do tamanho das partículas abrasivas. Atendendo à espessura média do revestimento, e às recomendações existentes, nomeadamente as expressas pela norma BS EN 1071-6:2007 em que é recomendada a utilização de F1200 SiC, e na qual é referido que as partículas abrasivas não deverá exceder os 5µm, foi utilizado este mesmo abrasivo, mas em três granulometrias distintas: F1200, F1000 e F800. Pretendeu-se assim verificar se a granulometria influenciava os resultados, e em que forma, mantendo a mesma geometria das partículas abrasivas. Aliás, existem já estudos efectuados sobre partículas da mesma dimensão, mas com geometrias mais ou menos agressivas, originando resultados de pior resistência ao desgaste do revestimento quanto mais agressiva é a forma das partículas.

Segundo a FEPA (“*Federation of European Producers of Abrasives*”), as granulometrias utilizadas neste trabalho obedecem às dimensões que poderão ser observadas na tabela 3.9.

Tabela 3.9 Dimensões médias das partículas utilizadas neste trabalho

Designação	Dimensões médias das partículas (µm)
F800	6.5 ± 1
F1000	4.5 ± 0.8
F1200	3.0 ± 0.5

Atendendo à geometria das amostras, o sistema de fixação do tribómetro necessitou apenas de umas maxilas ligeiramente mais longas, por forma a apertar convenientemente as amostras e a evitar possíveis vibrações e falseamento dos resultados.

3.6.8.1 Condições de ensaio

No sentido de dar cumprimento aos ensaios, e não possuindo ainda a Norma BS EN 1071-6:2007, foram estabelecidas para condições de ensaio parâmetros utilizados em trabalhos anteriormente realizados no mesmo equipamento.

Assim, os parâmetros utilizados foram os seguintes:

- Concentração das partículas abrasivas: 35.4g de SiC / 100ml de água destilada
- Material e dimensões da esfera rotativa: aço AISI 52100 com $\varnothing=25\text{mm}$
- Velocidade de rotação da esfera: 80 rpm
- Força normal: 0.25N
- Níveis de duração estipulados para os ensaios: 200, 500 e 700 ciclos

Com vista a melhorar o transporte de partículas abrasivas pela esfera, a mesma foi atacada em NITAL (4%) durante 30 segundos, por forma a retirar-lhe o polimento característico das esferas compradas no mercado.

Para que fosse possível quantificar as melhorias introduzidas pelo revestimento de TiAlSiN, foram realizados ensaios nas mesmas condições, incluindo tipo de abrasivo e duração, sobre amostras do substrato não revestido (aço).

Na realização dos ensaios de micro-abrasão, foram tidas em consideração algumas práticas, no sentido de minimizar possíveis factores que influíssem na reprodutibilidade dos ensaios. Assim, foram adoptados os seguintes procedimentos:

- A superfície de todas as amostras foi cuidadosamente preservada após a realização dos revestimentos, por forma a evitar possíveis oxidações ou o alojamento de partículas na superfície;
- No final de cada ensaio, a esfera utilizada foi reposicionada, por forma a que o trilho correspondente ao ensaio anterior não fosse novamente utilizado;
- O fluxo de partículas abrasivas foi cuidadosamente monitorizado, sendo sistematicamente analisado o funcionamento da bomba, agitador e tubagem de alimentação;
- A velocidade de rotação da esfera foi monitorizada e ajustada periodicamente;
- No final de cada ciclo de ensaios, a amostra foi limpa em ultrasons, eliminando na medida do possível a presença de partículas abrasivas e de desgaste na superfície.

Em alguns ensaios, verificaram-se alguns problemas de fluxo das partículas abrasivas (entupimento do tubo de alimentação da solução abrasiva), assim como problemas de transmissão do movimento do motor do tribómetro para o suporte oposto, originando diferenças na velocidade do tribómetro. Estes problemas ocorreram apenas no início do processo, ficaram a dever-se essencialmente a falta de prática na operação do sistema. A limpeza dos tubos mostrou ser um factor importante, e até fundamental, no fim de cada sessão de trabalhos. Sempre que se registaram problemas de alguma natureza, os ensaios foram imediatamente interrompidos e considerados nulos.

Após a realização dos ensaios, as amostras foram cuidadosamente observadas, primeiramente num microscópio óptico, e posteriormente analisadas a maiores ampliações por microscopia electrónica de varrimento. A análise no microscópio electrónico de varrimento permitiu medir com maior rigor as crateras de desgaste, através da utilização de um software que admite a inscrição de um círculo em cada cratera e permite aproximar a marca de desgaste a uma circunferência, já que os contornos da cratera nem sempre apresentavam uma linha perfeitamente definida. Para além disso, através da microscopia electrónica de varrimento foi possível observar os bordos de entrada e saída da mistura abrasiva, assim como observar e medir a distância dos sulcos preferenciais de desgaste deixados dentro da cratera.

Para cada conjunto de parâmetros, foram realizados três ensaios, sendo estabelecida a média do diâmetro da cratera observada

3.6.8.2 Resultados da medição das crateras de desgaste

A medição das crateras de desgaste sobre as amostras de aço não revestido registou os valores que se encontram descritos na tabela abaixo.

Tabela 3.10 Resultado médio do diâmetro das crateras deixadas sobre as amostras de aço não revestidas, após os ensaios de micro-abrasão

Abrasivo	Duração do Ensaio	Diâmetro da Cratera (mm)	Média das Medições (mm)
F1200 SiC	200	1,19	1,143
		1,13	
		1,11	
	500	1,32	1,343
		1,35	
		1,36	
	700	1,43	1,453
		1,46	
		1,47	
F1000 SiC	200	1,24	1,257
		1,27	
		1,26	
	500	1,50	1,500
		1,50	
		1,50	
	700	1,62	1,663
		1,61	
		1,76	
F800 SiC	200	1,32	1,313
		1,31	
		1,31	
	500	1,53	1,56
		1,56	
		1,59	
	700	1,66	1,64
		1,62	
		1,64	

Tabela 3.11 Resultado médio do diâmetro das crateras deixadas sobre as amostras de aço revestidas a TiAlSiN, após os ensaios de micro-abrasão

Abrasivo	Duração do Ensaio	Diâmetro da Cratera (mm)	Média das Medições (mm)
F1200 SiC	200	0,650	0,707
		0,732	
		0,738	
	500	1,040	1,022
		0,947	
		1,080	
	700	1,200	1,223
		1,250	
		1,220	
F1000 SiC	200	0,878	0,899
		0,905	
		0,915	
	500	1,310	1,313
		1,310	
		1,320	
	700	1,420	1,453
		1,470	
		1,470	
F800 SiC	200	0,985	1,008
		1,020	
		1,020	
	500	1,350	1,330
		1,310	
		1,330	
	700	1,540	1,517
		1,490	
		1,520	

Da análise dos valores acima calculados, poderemos constatar que, tanto para o substrato não revestido como para o substrato revestido com TiAlSiN, quanto maior é a dimensão das partículas abrasivas, maiores são os danos causados ao substrato e ao filme. Daqui se poderá tirar já uma importante conclusão: o tamanho das partículas abrasivas influi mesmo nos resultados e, quanto maior for o tamanho dessas partículas, maior será o desgaste, independentemente da dureza da superfície sujeita ao desgaste, já que o efeito é similar sobre a superfície revestida e não revestida.

Tendo em atenção os resultados obtidos dentro de cada conjunto de parâmetros de ensaio, verifica-se que a dispersão é relativamente baixa, o que confirma a reprodutibilidade de resultados que este método normalmente permite, e a homogeneidade das características do substrato e do filme testados. Após calculado o diâmetro médio da cratera para cada uma das condições de ensaio, foi calculado o volume de material removido, expresso em mm^3 , através da expressão:

$$V = \pi \cdot \left(\frac{d^4}{64 \cdot r} \right) \quad (9)$$

em que d representa o diâmetro da cratera e r representa o raio da esfera utilizada no ensaio, ambos expressos em mm .

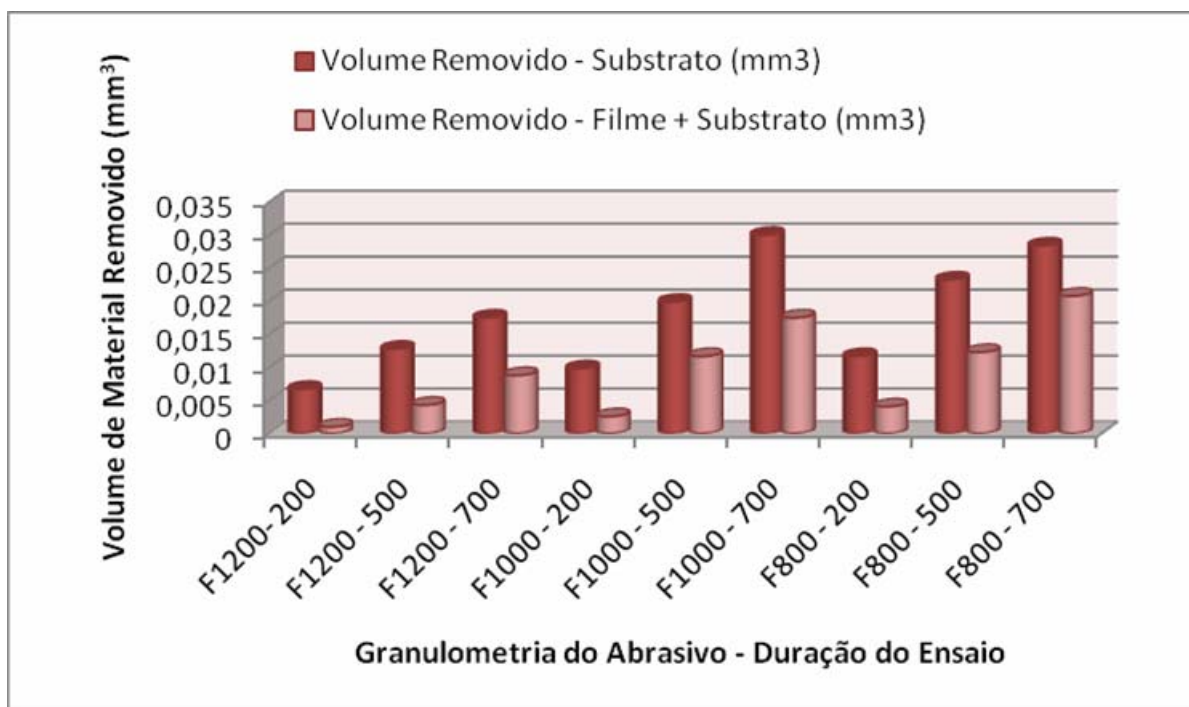


Figura 3.26 Gráfico que representa o volume de material removido tanto nos substratos não revestidos como nos substratos providos de revestimento de TiAlSiN, para cada conjunto de parâmetros de ensaio

Analisando os dados através do gráfico 3.26, poderemos concluir que, tanto o substrato não revestido como o substrato provido de revestimento de TiAlSiN, apresentam um comportamento praticamente linear, em termos de resistência ao desgaste, tendo em consideração as diversas durações de ensaio. O revestimento, tal como era esperado, conduz a uma melhoria significativa da resistência ao desgaste, o que se traduz numa evolução muito mais lenta do volume de material removido até que haja perfuração do revestimento. A partir do momento em que se verifica a perfuração, e numa primeira fase, a evolução do desgaste é ainda relativamente lenta, já que a auréola de filme ainda em contacto com a esfera é suficiente para sustentar um avanço mais significativo do desgaste. À medida que a cratera progride, a influência do filme vai-se perdendo e o comportamento do conjunto decresce significativamente, aproximando-se do comportamento característico do substrato.

Em termos de influência da granulometria, e tendo em consideração os resultados mostrados no gráfico, poderemos constatar que, para um maior número de ciclos / distância de deslizamento, o abrasivo F1000 SiC é o que produz uma cratera mais pronunciada, sendo mesmo superior à provocada pelo F800 SiC para o mesmo número de ciclos, no caso do substrato não revestido. Em qualquer dos casos, o abrasivo F1200 SiC é aquele que produz crateras menos significativas.

Subdividindo os resultados por tipo de abrasivo, poderemos determinar qual a tendência do volume de material removido em função do número de ciclos, para cada granulometria de abrasivo, através da traçagem dos gráficos isolados correspondentes. Esta análise foi ainda efectuada para o material não revestido e para as amostras já revestidas. Esses gráficos encontram-se compilados nas figuras 3.27 e 3.28 que se seguem.

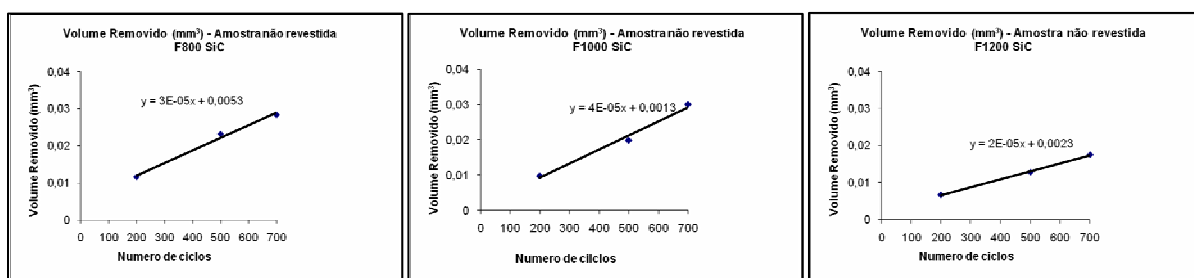


Figura 3.27 Representação dos resultados correspondentes ao volume removido nas amostras não revestidas, para cada conjunto de parâmetros de ensaio e para cada tipo de granulometria de abrasivo, estando representada a respectiva tendência através de regressão linear

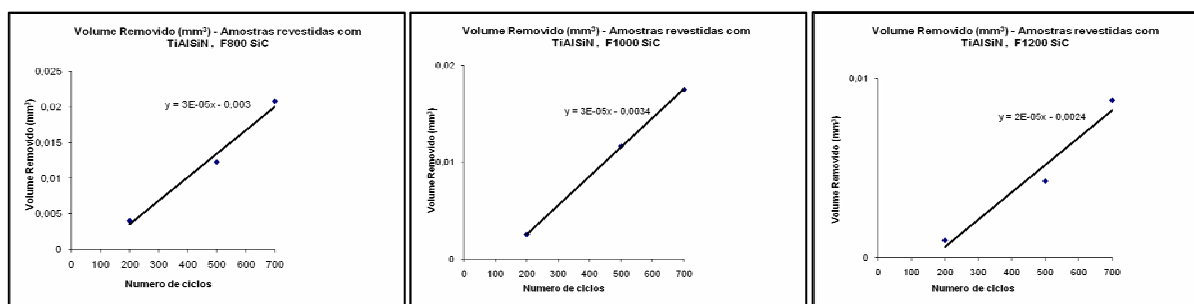


Figura 3.28 Representação dos resultados correspondentes ao volume removido nas amostras revestidas a TiAlSiN, para cada conjunto de parâmetros de ensaio e para cada tipo de granulometria de abrasivo, estando representada a respectiva tendência através de regressão linear

Analisando os gráficos de tendência, é possível verificar que o abrasivo de menor granulometria é sempre aquele que produz um menor efeito abrasivo, tanto nas amostras não revestidas como nas amostras revestidas com TiAlSiN.

Em termos de desgaste, e apesar de o volume removido nas amostras revestidas ser consideravelmente inferior, verifica-se que esse efeito é mais evidente para um baixo número de ciclos, ou seja, antes de se verificar a perfuração do revestimento, ou seja, o efeito do filme esbate-se no tempo, a partir do momento em que só uma pequena coroa de revestimento passa a suportar o desgaste.

Foi calculada também a taxa de desgaste, através da expressão seguinte (Archard):

$$K = \frac{V}{s \cdot F} \quad (10)$$

onde K representa o Coeficiente de Desgaste, expresso em mm^3/Nm , V representa o volume de material removido, expresso em mm^3 , s representa a distância de deslizamento, expressa em m e F representa a Carga Normal aplicada, expressa em N .

Os resultados deste cálculo poderão ser observados de forma compilada na tabela 3.12 que se segue.

Tabela 3.12 Resumo dos valores calculados para a distância de deslizamento, volume de material removido e taxa de desgaste, tanto no substrato como no substrato provido de revestimento de TiAlSiN

Abrasivo	Duração	Material	Distância de Deslizamento	Carga Normal	Diâmetro da Cratera	Volume de Material Removido	Coefficiente de Desgaste
	Ciclos		m	N	mm	mm ³	mm ³ /Nm
F1200 SiC	200	Substrato não Revestido	15,71	0,25N	1,143	0,006702623	1,71E-03
	500		39,27		1,343	0,012775089	1,30E-03
	700		54,98		1,453	0,017503397	1,27E-03
F1000 SiC	200		15,71		1,257	0,009803948	2,50E-03
	500		39,27		1,5	0,019880391	2,02E-03
	700		54,98		1,663	0,030035086	2,19E-03
F800 SiC	200		15,71		1,313	0,011671288	2,97E-03
	500		39,27		1,56	0,023257246	2,37E-03
	700		54,98		1,64	0,028407648	2,07E-03
F1200 SiC	200	Substrato Revestido com TiAlSiN	15,71	0,25N	0,707	0,000981155	2,50E-04
	500		39,27		1,022	0,004284138	4,63E-04
	700		54,98		1,223	0,008785484	6,39E-04
F1000 SiC	200		15,71		0,899	0,002565067	6,53E-04
	500		39,27		1,313	0,011671288	1,19E-03
	700		54,98		1,453	0,017503397	1,27E-03
F800 SiC	200		15,71		1,008	0,004054171	1,03E-03
	500		39,27		1,33	0,012287583	1,25E-03
	700		54,98		1,517	0,020797073	1,51E-03

Analisando os valores calculados para o Coeficiente de Desgaste, poderá constatar-se que os abrasivos de maior granulometria deterioram com muito maior facilidade o revestimento, aproximando de forma drástica o coeficiente de desgaste das amostras providas de revestimento de TiAlSiN das amostras não revestidas. No caso do abrasivo F1200 SiC, o coeficiente de desgaste é sempre uma ordem de grandeza inferior, o que demonstra, mais uma vez, ser esta a granulometria mais indicada para filmes desta espessura. Já para o F800 SiC, a proximidade entre o coeficiente de desgaste com e sem revestimento é muito grande, tornando o uso do revestimento pouco efectivo.

De salientar ainda que, enquanto a evolução do Coeficiente de Desgaste é normalmente negativa no caso do substrato não revestido, o mesmo não se verifica no caso das amostras revestidas a TiAlSiN, onde a tendência é de um crescimento moderado, o que traduz o efeito da progressiva participação do substrato no processo de desgaste.

Pela análise do gráfico apresentado na figura 3.29, facilmente se poderá constatar que o Coeficiente de Desgaste nas amostras revestidas a TiAlSiN e não revestidas converge no tempo / duração do ensaio. Isso mesmo era expectável, já que, à medida que a cratera vai aumentando, a resistência ao desgaste é realizada essencialmente pelo substrato, e já não pelo revestimento, o que leva à convergência do Coeficiente de Desgaste.

De referir ainda que o fosso entre os valores do Coeficiente de Desgaste é muito maior quando a duração de ensaio é mais diminuta, traduzindo assim quase só o comportamento do filme, e não um comportamento conjunto revestimento de TiAlSiN / substrato.

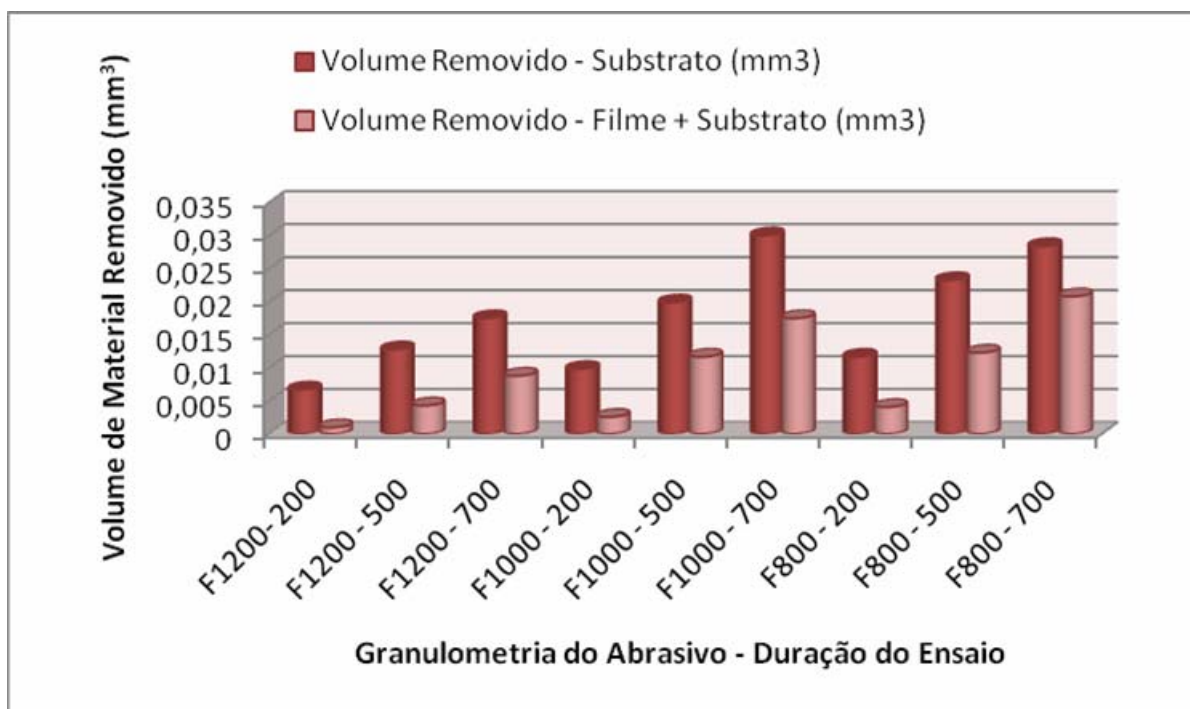


Figura 3.29 Gráfico que representa o Coeficiente de Desgaste tanto nos substratos não revestidos como nos substratos providos de revestimento de TiAlSiN, para cada conjunto de parâmetros de ensaio

De referir ainda que os valores obtidos para o Coeficiente de Desgaste poderão ser já considerados como próprios de sistemas sujeitos a desgaste severo, efeito que se torna pretendido quando se selecciona o tribómetro de esfera rotativa para efectuar ensaios de micro-abrasão.

3.6.8.3 Análise das crateras de desgaste

Para além da leitura efectuada sobre as crateras, importa também analisar qual a sua forma, possível falta de regularidade no diâmetro (formato oval), forma e regularidade do bordo, assim como o passo dos sulcos deixados no interior e bordo da cratera.

Relativamente aos formatos das crateras, as mesmas mostraram-se bastante regulares, conforme poderá ser observado na figura 3.30. Em alguns casos, principalmente quando foram usados os abrasivos de maior granulometria, verificou-se alguma irregularidade na zona de entrada da mistura abrasiva, assim como na zona de saída. Enquanto na zona de entrada se verificava, em determinados casos, a fractura do revestimento, acompanhando a textura deixada pela rectificação (e mantida após a operação de revestimento), na saída foi possível observar, de forma sistemática, um conjunto de sulcos, colocados paralelamente uns aos outros, com um passo relativamente irregular, mas que apresentou uma variação coerente com a dimensão das partículas utilizadas na micro-abrasão. Para analisar o passo das estrias de desgaste deixadas na zona de saída das crateras, foram efectuadas medidas tendo por base dez sulcos (nove intervalos). Conforme poderá ser observado na figura 3.31, existem diferenças significativas, verificando-se que o passo médio das estrias aumentava com a dimensão das partículas abrasivas usadas.

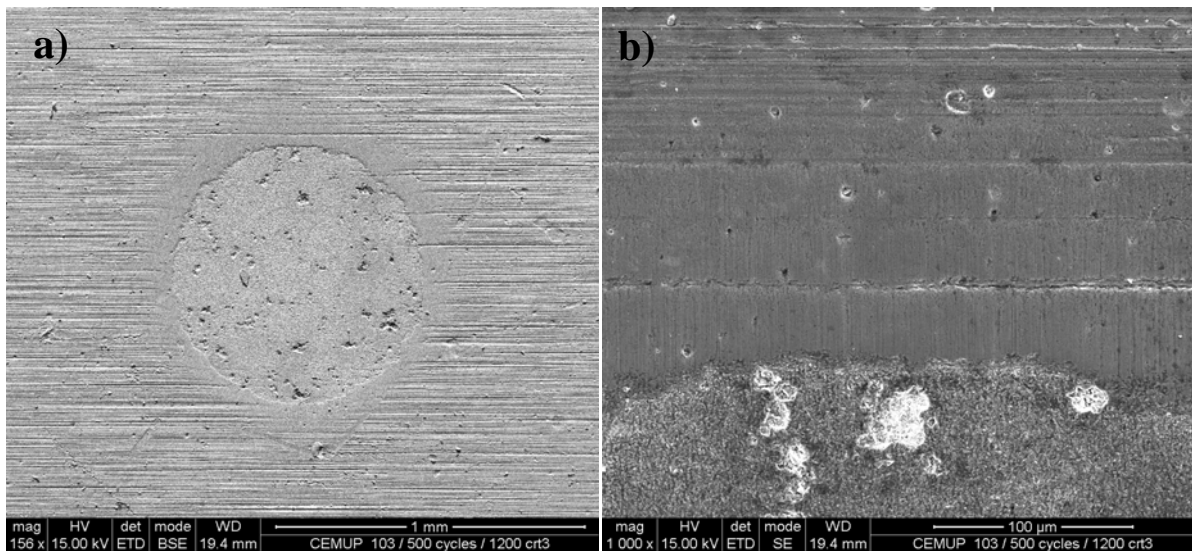


Figura 3.30 Aspecto da cratera correspondente ao ensaio de 500 ciclos com abrasivo F1200 SiC (a), da qual é mostrado também o detalhe superior (b)

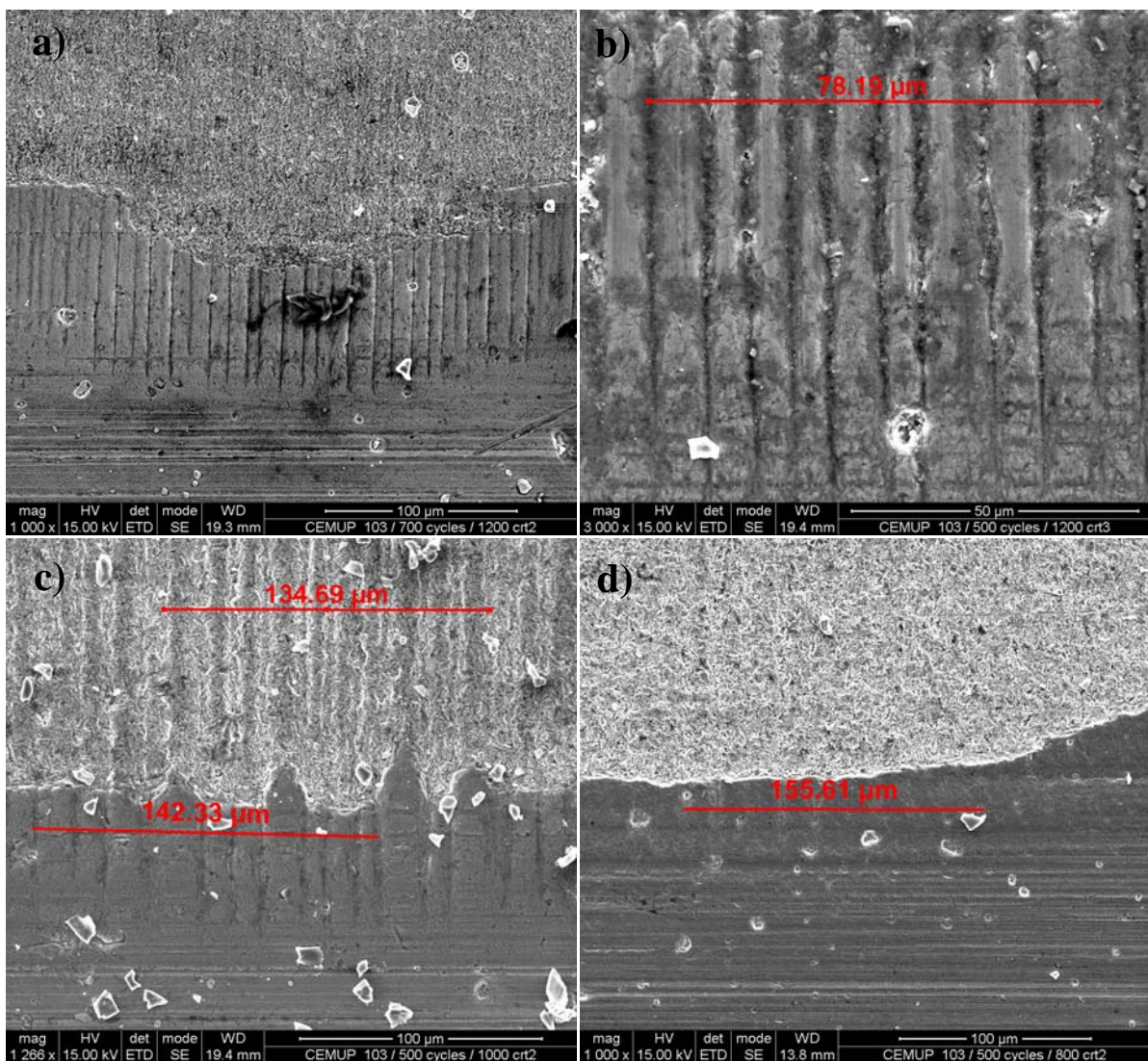


Figura 3.31 Aspecto da zona de saída das crateras efectuadas com abrasivo F1200 SiC (a, b), F1000 SiC (c) e F800 SiC (d)

Na zona de saída das crateras, é possível observar que são formados alguns sulcos que parecem tornar-se o caminho preferido para as partículas abrasivas no contacto. Verificando o passo das ranhuras deixadas, verifica-se que este corresponde a cerca do dobro da dimensão média das partículas abrasivas utilizadas, o que revela que os sulcos deverão ser traçados nas primeiras rotações da esfera, permitindo que as partículas atravessassem a zona de contacto numa trajectória praticamente rectilínea, a qual se torna um caminho preferencial para as partículas que lhe sucedem. Curiosamente, verifica-se que o passo dos sulcos para os abrasivos F1000 e F800 SiC são bastante próximos, e bastante diferentes do passo deixado pelo abrasivo F1200 SiC. Este factor poderá estar na origem das maiores taxas de desgaste associadas aos abrasivos de maior dimensão. As partículas de maior dimensão criam sulcos mais pronunciados, os quais facilitam a perfuração do filme. Esta perfuração é espaçada por pedaços de filme que ficam agarrados temporariamente ao substrato, demonstrando a boa adesão que existe entre o substrato e o filme. No entanto, estes pedaços de filme perdem consistência / coesão, tornando-se mais fácil a sua remoção por micro-abrasão. Este efeito constitui um agravamento da situação, já que a libertação destas partículas, quando de dimensão apropriada, vai causar abrasão a três corpos, contribuindo para uma maior remoção de material da cratera.

3.6.8.4 Análise das partículas abrasivas

Atendendo a que o formato das partículas influi de forma significativa no processo de desgaste, as partículas correspondentes às três granulometrias utilizadas foram analisadas por microscopia electrónica de varrimento. A figura que se segue mostra a geometria das mesmas.

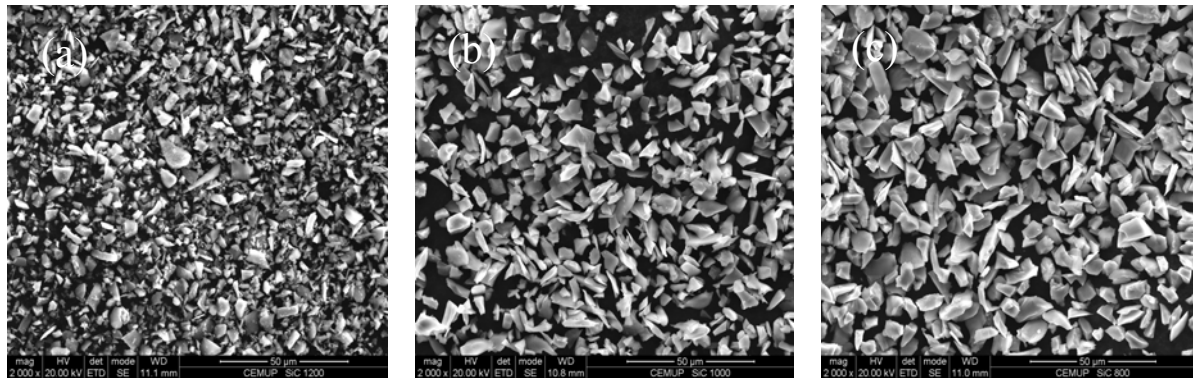


Figura 3.32 Aspecto da geometria das partículas abrasivas das diversas granulometrias utilizadas: F1200 (a), F1000 (b) e F800 (c)

4. CONCLUSÕES

Com base no desenvolvimento anteriormente apresentado, sustentado pelo trabalho elaborado, é possível concluir o seguinte:

- A morfologia da superfície é mantida praticamente inalterada pelo revestimento. Notam-se apenas alguns picos mais acentuados, que poderão ser considerados pouco relevantes em termos de rugosidade, mas que provavelmente serão os primeiros agregados a ser arrancados da superfície, no processo de micro-abrasão provocado pelo SiC. Em termos de análise AFM, os valores recolhidos para a Rugosidade Média Aritmética e para a Rugosidade Máxima são ainda inferiores aos patenteados pela superfície do substrato, o que denota alguma tendência para o filme PVD preencher os vales que estão na origem dos valores iniciais mais elevados da rugosidade;
- Aparentemente, e tendo por base alguns dados recolhidos em trabalhos já realizados por outros investigadores, os valores de dureza observados nas amostras utilizadas estão abaixo das expectativas, o que poderá justificar alguns resultados menos conseguidos na resistência ao desgaste;
- A adesão do filme de TiAlSiN ao substrato, testada por via dos “scratch-tests” e por via da indentação, apresentou resultados qualitativos muito aceitáveis, o que foi comprovado nos ensaios de micro-abrasão;
- Os resultados dos ensaios de micro-abrasão demonstraram uma clara melhoria do comportamento ao desgaste, essencialmente numa fase inicial. Após a rotura do filme, o desgaste tornou-se bastante significativo, aproximando-se dos valores característicos de resistência ao desgaste do substrato;
- Tendo sido usadas três granulometrias distintas de abrasivo, verificou-se que, quanto maior era o tamanho das partículas abrasivas usadas, maior era o desgaste infligido às amostras.

Apesar de tudo, foi possível observar uma melhoria da resistência ao desgaste proporcionada pelo revestimento.

5. REFERÊNCIAS

- [1] - K. Holmberg, A. Matthews, "Coatings Tribology- Properties, Techniques and applications in surface Engineering", Tribology Series, 28, ed. D. Dowson, Elsevier, 1994, 440p
- [2] – F.J.G. Silva, "Estudo da estrutura e comportamento tribológico de revestimentos duros e ultra-duros executados no vácuo", Tese de Doutorado, FEUP, Novembro 2001
- [3] – W. Gissler, H.A. Jehn (eds), "Advanced Techniques for Surface Engineering", Euro Courses, Mechanical and Materials Science, Volume1, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, the Netherlands, 1992, 102p
- [4] – Donald M. Mattox, "Handbook of Physical vapour Deposition (PVD) Processing", Society of Vacuum Coaters, 1998
- [5] – Jean – Jaques Bessot, extrait de la collection "Techniques de L'ingénieurs", 1985
- [6] – Krishna Seshan, "Handbook of Thin Film Deposition Processes and Techniques", Noyes Publications, 2002
- [7] – Carlos José Macedo Tavares, "Produção e caracterização de revestimentos nanoestruturados em multicamadas e TiAlN/Mo" Tese de Doutorado, Universidade do Minho, 2002
- [8] - M. Godet, Y. Berthier, M.C. Dubourg, L. Vincent, "Contact Mechanisms: needs for broader applications", J.Phys. D: Appl. Phys., 25, 1992, A273-A278
- [9] – Uilian Lucas de Souza, "Microscopia de Varredura do Novo Milênio"
- [10] - Rubens Bernardes Filho, Luiz Henrique Capparelli Mattoso, "Estudo de Polímeros por Microscopia de Força Atômica", Comunicado Técnico 53, Setembro 2003
- [11] – Milton Ohring, "Materials Science of Thin Films – Deposition & Structure", 2ª edição, 1991
- [12] – J.Gerth, U. Wiklund, "The influence of metallic interlayers on the adhesion of PVD TiN Coatings on high-speed steel", Elsevier, 2008, 885-892p
- [13] – P.J. Burnett, D. Rickerby, "Thin solids films", 137, 1998
- [14] – British standard 1071-3, Advanced technical ceramics- methods of test for ceramic coatings- part 3: Determination of adhesion and other mechanical failure modes by a scratch test, August 2005
- [15] – W. Heinke, A. Leyland, A. Matthews, G. Berg, C. Friedrich, E Broszeit, "Evaluation of PVD nitride coatings, using impact, scratch and Rockwell-C adhesion tests, Thin Solid Films, 270, 1995, 431-438

- [16] – VDI Guideline 3198, VDI - Handbuch für Betriebstechnik, Teil 3, Verein Deutscher Ingenieure, Düsseldorf, August, 1992
- [17] – A. K. Bhattacharya, W. D. Nix, “Analysis of elastic and plastic deformation associated with indentation testing of thin films on substrates”, J. Solids Structures, 24, 1988, 1287-1295
- [18] – Rafael Gomes König, Tese de Mestrado “Estudo do desgaste de revestimentos em matrizes de recorte a frio de cabeças de parafusos”, 2007, Universidade Federal de Santa Catarina
- [19] – Zum Gahr, K.-H, “Microstructure and Wear of Materials, Amsterdam, Elsevier, 1987
- [20] – Rodrigo Eduardo Catai, Thiago Valle França, Ronaldo Yoshinobu Fuisse, Eduardo Carlos Bianchi, Paulo Roberto de Aguiar, Leonardo Roberto da Silva, “Influência dos Mecanismos de Desgaste Abrasivo no processo Tribológico dos Materiais Metálicos, Cerâmicos e Poliméricos”
- [21] Sousa, F. G. P. et al. “Avaliação de Incerteza de Medição da Dureza ao Risco e da Energia de Remoção Específica de um Esclerômetro Retilíneo”. Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004
- [22] – Mondal, D.P., Das, S.J., A.K., Yegneswaran, A.H.” Abrasive wear of Al alloy- Al₂O₃ particle Composite: a study on the combined effect of a load and size of abrasive” Wear Abrasive, n.º 223 1998, p131-138
- [23] – <http://www.stinstruments.com/Brochures/Calowear.pdf>, consultado a 23 de Maio de 2008.