

## Índice:

|   |    |
|---|----|
| 1. <u>Resumo</u>  | 1  |
| 2. <u>Introdução</u>  | 3  |
| 2.1. <i>Revestimentos Nanoestruturados</i>  | 3  |
| 2.1.1. <u>Classificação de revestimentos nanoestruturados</u>                         | 3  |
| 2.1.2. <u>Técnicas de caracterização estrutural de revestimentos nanoestruturados</u> | 6  |
| 2.1.2.1. <u>SEM/EDS</u>   | 6  |
| 2.1.3. <u>Ensaio Mecânicos e Tribológicos para revestimentos nanoestruturados</u>     | 7  |
| 2.1.3.1. <u>Ultramicrodureza</u>  | 7  |
| 2.1.3.2. <u>Scratch test</u>  | 10 |
| 2.2. <i>Processos de obtenção de revestimentos finos nanoestruturados</i>             | 11 |
| 2.2.1. <u>PVD</u>   | 12 |
| 2.2.1.1. <u>Pulverização Catódica</u>   | 13 |
| 2.2.2. <u>Controlo de Qualidade Interno do Processo PVD</u>                           | 14 |
| 2.2.2.1. <u>Ensaio da Calote</u>  | 15 |
| 2.2.2.2. <u>Ensaio de dureza</u>  | 17 |
| 2.2.2.3. <u>Aprovação do Revestimento</u>   | 17 |
| 2.3. <i>TiAlN-CrN</i>   | 18 |
| 2.3.1. <u>Caracterização da estrutural</u>  | 19 |
| 2.3.2. <u>Caracterização Mecânica e influência do período</u>                         | 20 |
| 2.3.3. <u>Aplicações</u>  | 21 |
| 3. <u>Procedimento Experimental</u>   | 21 |

|                        |            |
|------------------------|------------|
| 4. <u>Resultados</u>   | <u>22</u>  |
| 5. <u>Discussão</u>    | <u>33</u>  |
| 6. <u>Conclusão</u>    | <u>35</u>  |
| 7. <u>Bibliografia</u> | <u>36</u>  |
| 8. <u>Anexos</u>       | <u>A-1</u> |

## Agradecimentos:

Agradeço ao Sr. Eng.º Augusto Vaz Serra, Administrador da empresa TEandM, S.A. - Tecnologia e Engenharia de Materiais, por mais uma excelente oportunidade que me concedeu para o desenvolvimento da minha tese de investigação nesta empresa.

Ao Eng.º Ricardo Alexandre tenho a agradecer o acompanhamento que me prestou neste trabalho, bem como a confiança que sempre depositou em mim.

Aos meus amigos Lurdes Vilão, Joel Pimentel, Jorge Gonçalves e Mário Lopes tenho que agradecer o companheirismo, camaradagem e apoio que me deram nas fases difíceis deste trabalho e durante todo o tempo que estive na TEandM, S.A.

Agradeço ao Professor Doutor Fernando Jorge Monteiro por sempre esperar grandes frutos do meu trabalho e pela força durante a tese de investigação.

Quero deixar aqui uma palavra de agradecimento à Eng.ª Ana Manaia pela formação nos ensaios mecânicos, bem como a disponibilidade permanente ao longo deste trabalho.

Tenho muito que agradecer à minha família pelo apoio a todos os níveis e a coragem que sempre me deram, porque sem eles nada seria possível.

Lista de símbolos mais utilizados:

- c-BN - nitreto de boro cúbico
- DLC - Diamond-Like Carbon (Carbono Amorfo)
- E - Módulo de Elasticidade
- $E_r$  - Módulo de Elasticidade reduzido
- d - tamanho de grão
- h - profundidade de indentação
- $h_f$  - profundidade de indentação após descarga (ensaio de Ultramicrodureza)
- $h_{max}$  - profundidade máxima
- $h_p$  - profundidade de indentação residual
- H (d) - dureza em função da variação do tamanho de grão
- HV - Dureza Vickers
- $L_c$  - Carga crítica nos testes de indentação deslizante
- $L_{c1}$  - Primeira carga crítica nos testes de indentação deslizante
- $L_{c2}$  - Segunda carga crítica nos testes de indentação deslizante
- P - Carga aplicada
- P max - Carga máxima aplicada
- $\nu$  - Coeficiente de Poisson

## Lista de abreviaturas

- AES - Auger Electron Spectroscopy (Espectroscopia de Electrões Auger)
- AFM - Atomic Force Microscopy (Microscopia de Força Atómica)
- ASTM - American Society for Testing Materials
- DC - Corrente Contínua (Direct Current)
- CVD - Deposição Química em Fase de Vapor (Chemical Vapour Deposition)
- GPa - Giga Pascal ( $10^9$  Pa)
- $\mu\text{m}$  - micrómetro ( $10^{-6}$  m)
- nm - nanómetros ( $10^{-9}$  m)
- PACVD - Plasma Assisted Chemical Vapour Deposition (Deposição Química em Fase de Vapor Assistida por Plasma).
- PECVD - Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition (Deposição Química em Fase de Vapor Reforçada por Plasma).
- PVD - Physical Vapour Deposition (Deposição Física em Fase de Vapor)
- RF Radio-frequência (Radiofrequency)
- SEM Scanning Electron Microscopy (Microscopia Electrónica de Varrimento)
- TEM Transmission Electron Microscopy (Microscopia Electrónica de Transmissão)
- XPS - X - ray Photoelectron Spectroscopy (Espectroscopia de Foelectrões de Raios-X)

## 1. Resumo:

A empresa TEandM S.A., Tecnologia e Engenharia de Materiais aposta na Investigação e Desenvolvimento de novos revestimentos. Na procura de estar com os melhores produtos do mercado para os seus clientes, esta empresa adquiriu um equipamento de Pulverização Catódica para a produção de revestimentos nanoestruturados.

A proposta para o desenvolvimento da Tese de Investigação foi no sentido de otimizar o revestimento TiAlN-CrN. Tal escolha centra-se na elevada aplicabilidade deste produto. O revestimento de TiAlN-CrN é obtido através de Pulverização Catódica utilizando dois tipos de alvos de TiAlN e Cr produzindo camadas sucessivas. Este revestimento é frequentemente utilizado na indústria dos moldes e estampagem.

Assim, para além da superfície ter de comportar uma elevada dureza, é primordial apresentar uma elevada resistência ao desgaste e adesão, para assegurar um bom desempenho em serviço.

Neste sentido foram executados dois tipos de caracterização (mecânica e de superfície), para verificar qual o comportamento das propriedades com a variação do período.

Na primeira série analisou-se, em três amostras, a influência da variação da espessura de nitreto de crómio através do aumento da potência do alvo de Cr. As medições por SEM, mostram que não há uma variação linear do período com o aumento da quantidade de CrN depositada. Pode ser inferido que, com o aumento da quantidade de nitreto de crómio se verifica o aumento da dureza e da adesão do revestimento.

Na segunda série de ensaios aumentou-se a velocidade de rotação dos satélites que contem as amostras para que houvesse uma distribuição mais homogénea do filme e para diminuir a espessura de cada camada de CrN, em três amostras. Com esta alteração processual verificou-se a diminuição do período, da dureza e do módulo de elasticidade, mas há uma melhoria significativa na adesão. Há que salientar que os parâmetros de processo da segunda série foram os mesmos que os da amostra 3 da primeira série. Relativamente à análise das propriedades mecânicas de cada série, verifica-se que no seu todo a terceira amostra da série 1 e a primeira amostra da série 2, apresentam a conjugação das melhores propriedades.

Fazendo a comparação entre estas soluções no sentido de seleccionar a opção mais adequada para os revestimentos da empresa, pensa-se que a melhor seria a amostra 1 da série 2, não porque apresente uma dureza um pouco mais elevada, mas pela melhor qualidade da pista do ensaio de indentação deslizante. Com este ensaio podemos inferir que o revestimento aguenta uma carga de 50 N sem qualquer falha coesiva ou adesiva.

Abstract:

TEandM, S.A., Tecnologia e Engenharia de Materiais, is concerned with I&D in novel coatings.

In the search to provide the best possible products, this company has acquired Sputtering equipment for the production of nanostructured coatings.

The proposal for this dissertation was the optimization of the TiAlN-CrN coating. Such choice is based on the product high applicability. The TiAlN-CrN is highly used in the stamping and casting mould industry.

Therefore, besides the high hardness shown by the surface, it is vital to have high wear resistance and adhesion.

Two types of analysis were performed to verify the mechanical properties behaviour with the variation of the period, L. In the first series, the influence of the variation of the chromium nitride detected by the power increase of the Cr target was analyzed. It was concluded that, with the increase of the CrN content also the hardness and wear resistance increased.

In the second series, the satellite rotation velocity was increased, in order to have a more homogenous distribution and to decrease the period of the TiAlN and CrN layers. With this process change, a decrease of the hardness and period was observed, but a significant improvement in the wear resistance was obtained. It should be pointed out that the process parameters used in second serie were the parameters of the sample 3 of the first stage.

The analysis of the mechanical properties of the each series showed that the best associated properties were found for the third sample of the first series and for the first sample of the second series.

In the intent of selecting the best solution for the company's coatings, it may be said that the first sample of the second serie is the one which fits better, not just because it has a high hardness, but also because of the better quality of the Scratch test track.

With this test, one can ensure that the coating withstands 50N load without any cohesive or adhesive failure.

## 2. Introdução:

### 2.1. *Revestimentos Nanoestruturados*

Nos últimos anos verificou-se um grande desenvolvimento na área dos revestimentos finos nanoestruturados. Este avanço científico foi acentuado pela descoberta de novas técnicas de análise estrutural e caracterização mecânica dos materiais. Verificando-se assim, a possibilidade de efectuar análises a uma ordem nanométrica, bem como determinar de um modo preciso, as elevadas propriedades dos materiais.

A designação “nano” advém da estrutura dos revestimentos. Estes apresentam partículas ou fases de tamanho nanométrico, ou no caso dos nanolaminados a espessura de cada camada será menor do que 100nm. Apesar deste facto, a grande atracção deste tipo de revestimentos reside nas suas elevadas propriedades mecânicas, relativamente à dureza, tenacidade à fractura, módulo de elasticidade e resistência ao desgaste.

Assim, seguidamente vão ser descritas as técnicas de mais utilizadas na caracterização de superfícies neste trabalho.

#### 2.1.1. Classificação de revestimentos nanoestruturados

Os revestimentos nanoestruturados apresentam uma atracção crescente na área dos materiais, devido à possibilidade de conjugar propriedades físicas e químicas de excelência. Os valores elevados das propriedades (mecânicas e tribológicas) deste tipo de revestimento são resultado da redução microestrutural de 100 a 1000 vezes, comparativamente aos revestimentos designados por convencionais. [4]

A utilização de revestimentos nanoestruturados é aplicável em situações que requerem elevadas propriedades mecânicas, tais como, dureza e resistência ao desgaste.

Este tipo de revestimentos apresenta diversas aplicações, tais como, ópticas, magnéticas, electrónicas, catalíticas, mecânicas, químicas e tribológicas. Salienta-se a aplicabilidade para a indústria de ferramentas, maquinagem a alta velocidade e dispositivo de armazenamento magnético. [5], [6]

Existem várias designações para referenciar revestimentos nanoestruturados, tais como, revestimentos nanocompósitos, revestimentos multicamada de período nanométrico, supermalha. [6]

A possibilidade de obter revestimentos com propriedades distintas resulta da utilização de diferentes processos de deposição, parâmetros de deposição e material a depositar. Por consequência, estas possibilidades vão influenciar a estrutura do revestimento, que por sua



vez interfere na espessura, nas tensões internas, tamanho de grão, espessura de cada camada, energia superficial e interfacial, volume da interface e textura. [6]

Os revestimentos nanocompósitos possuem pelo menos duas fases. Ou a microestrutura apresenta uma camada monocristalina e uma camada amorfa ou então possui duas fases monocristalinas. [6]

A microestrutura é o resultado da conjugação entre as propriedades físicas e químicas do material. Assim, a visualização do revestimento através de técnicas microscópicas permite a conjugação entre a composição química e sua estrutura atômica. Por outro lado, pode inferir-se que a microestrutura está relacionada com variados factores inerentes ao método de deposição e variáveis do processo. [6], [8]

Na tabela 1, apresentam-se as várias conjugações possíveis para caracterização microestrutural dos materiais nanoestruturados.

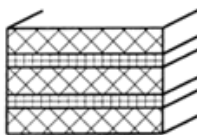
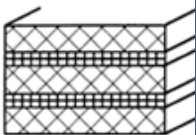

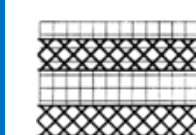


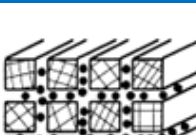
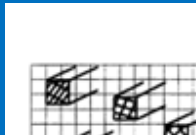
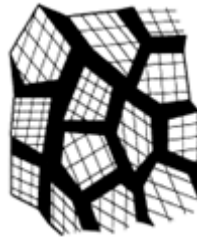
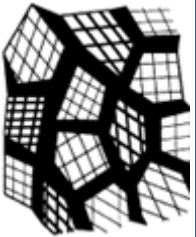
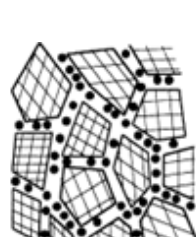
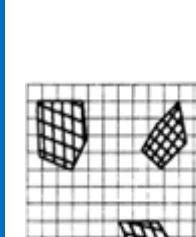
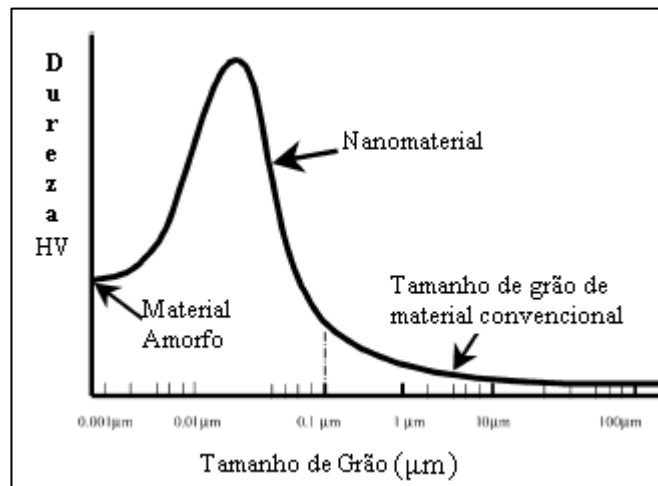
| <i>Família de Materiais Nanoestruturados</i> |   |   |  |   |   |
|--|---|---|--|---|---|
| <i>Categoria de nanoestruturados</i>         | Composição química das cristalites  | Igual composição  | Diferentes fases cristalinas   | Diferentes composições nas fronteiras de grão   | Dispersão das cristalites numa matriz com composição diferente                        |
|  | Forma das cristalites   |   |  |   |   |
|  | Nanolaminados   |  |   |   |  |
|  | Quadrada  |  |   |   |  |
| Cristais equiaxiais                          |  |  |  |  |   |

Tabela 1: Família e categorias de materiais nanoestruturados consoante a composição química. [8]

Uma das classificações das superfícies obtidas por PVD relativa às propriedades mecânicas executa-se segundo a dureza do material. Nos revestimentos finos ditos convencionais, este valor aproxima-se dos 20GPa. Se o revestimento apresentar uma dureza maior ou igual a 40GPa é considerado super-duro e por sua vez, com 80GPa classifica-se como ultra-duro. Apesar destas três classes de revestimentos poderem ser nanocompósitos, tem sido constatado que para materiais com supermalha estes encontram-se no grupo dos revestimentos superduros e com elevada tenacidade. [6]

Claro que se verifica uma ligação directa entre o tamanho de grão e a dureza que o revestimento possui, na medida em que, de certo modo, verifica-se que com a diminuição do tamanho de grão, ocorre o aumento da dureza. Este facto pode ser visualizado na figura 1 e é matematicamente demonstrado pela equação de Hall - Petch, equação1. [6], [7]

$$H(d) = H_0 + Kd^{\frac{-1}{2}}, \text{ Eq. 1}$$



**Figura 1:** Influência do tamanho de grão na dureza do material - Relação de Hall - Petch. [6]

Uma possível justificação para este endurecimento baseia-se no aumento das fronteiras de grão. Isto é, com a diminuição do tamanho de grão verifica-se o aumento da dificuldade colocada à movimentação das deslocações consequente diminuição da mobilidade. [6], [7]

Como pode ser visualizado na figura 1, ocorre o fenómeno da diminuição da dureza com a diminuição do tamanho de grão entre os 10 e 20 nm. Tal facto é explicado pela diminuição da energia de ligação, dando-se o fenómeno de deslizamento no limite de grão devido ao elevado número de defeitos na fronteira de grão, que faz com que haja uma difusão mais rápida dos átomos e das lacunas. [6]

2.1.2. Técnicas de caracterização estrutural de revestimentos nanoestruturados:

2.1.2.1. SEM/EDS:

Nos anos 50 foi desenvolvido o microscópio electrónico de varrimento que utiliza uma fonte de electrões em alto vácuo, onde o feixe tem um diâmetro menor do que 10nm. [12]

O SEM fornece informações tridimensionais da superfície da amostra, onde a imagem é gerada no detector de electrões retrodifundidos ou secundários, que o equipamento possui.



Figura 2: Equipamento SEM. [14]

A amostra em SEM tem de ser condutora. Caso tal facto não aconteça a amostra tem de ser revestida a ouro.

A imagem da figura 3 demonstra o percurso electrónico no interior do SEM. [12]

Os electrões retrodifundidos ocorrem quando o electrão incidente choca com um átomo da amostra e retrocede no seu percurso. [13]

A energia dos electrões retrodifundidos está relacionada com o número atómico da amostra, ou seja, elementos que apresentem maior número atómico aparecem mais claros na imagem, do que os elementos de número atómico inferior.

Os electrões secundários resultam da excitação da amostra pelos electrões primários, que transferem parte da sua energia cinética a qual provoca a emissão electrónica de baixa energia e por isso muito sensível à topografia da superfície.

[13]

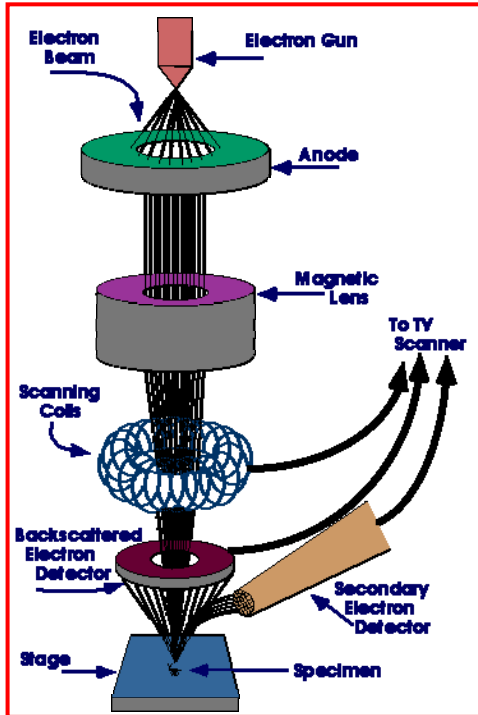


Figura 3: Percurso eletrônico no interior do SEM dos elétrons secundários. [12]

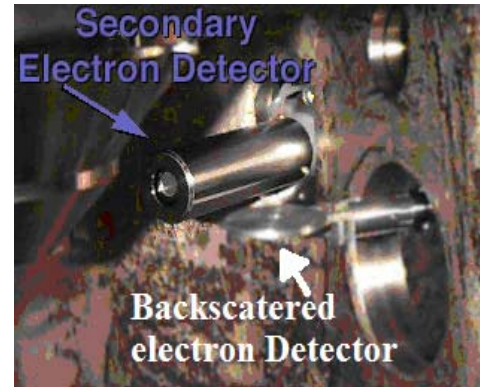


Figura 4: Detector de elétrons retrodifundidos e de elétrons secundários. [12]

### 2.1.3. Ensaios Mecânicos para revestimentos nanoestruturados :

#### 2.1.3.1. Ultramicr dureza:

A dureza é a capacidade que o material tem em resistir à deformação plástica. A avaliação desta propriedade executa-se fazendo uma indentação com um material mais duro do que a amostra a ser analisada. O indentador Vickers é frequentemente usado para a caracterização de revestimentos finos. [20]

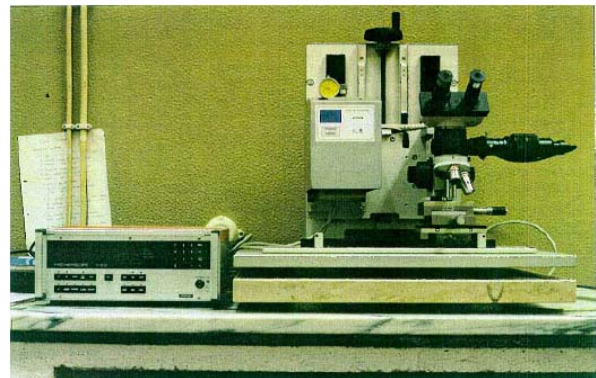


Figura 5: Equipamento de Ultramicr dureza, Fisherscope H100.

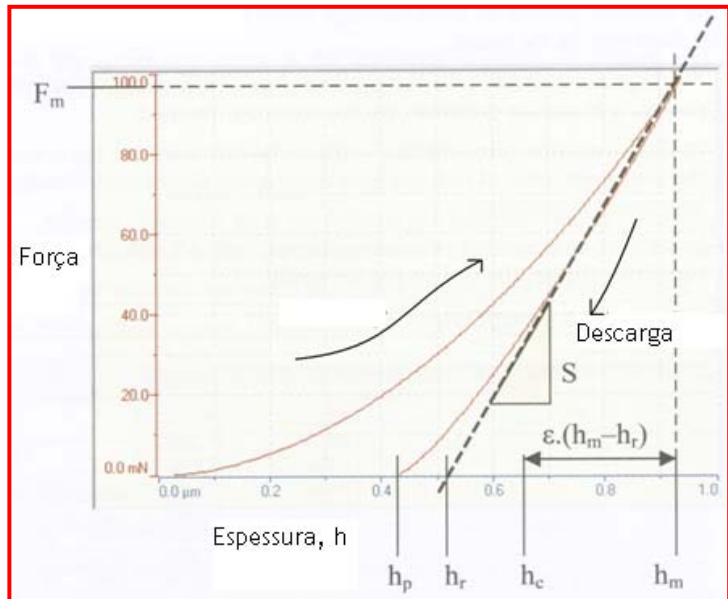
O procedimento experimental destes ensaios consta nos seguintes passos:

- Fixação dos parâmetros que definem as condições de operação;
- Ajuste da cabeça de medição;
- Posicionamento do indentador relativamente à amostra;
- Indentação (ciclo carga - descarga) e gravação do ficheiro com os valores relativos à profundidade de indentação e carga aplicada. O tempo do ensaio é de 60 segundos.

O mecanismo base destes aparelhos consta da medição da profundidade da indentação ( $h$ ) em função da carga aplicada ( $P$ ). O valor da dureza é dado pelo quociente entre a carga máxima e a área formada pela indentação.

A área de contacto está dependente da geometria do indentador, sendo assim calculada a profundidade de indentação residual ( $h_p$ ). [20]

$$HV = \frac{P}{24,5h_p^2} \text{ , Equação 2}$$



**Figura 6:** Gráfico Carga - descarga resultante do ensaio de Ultramicrodureza. [19]

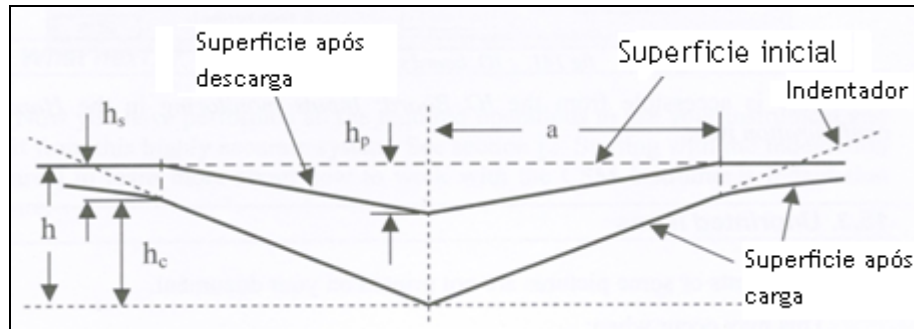
Deste modo, é possível existir um registo de dados ao longo do tempo de ensaio relativo à evolução da carga e à altura de penetração do indentador.

A construção do gráfico carga - descarga, que descreve o ensaio de ultramicrodureza, resulta do tratamento um ficheiro dado pelo equipamento.

Neste processo é feito um ajuste aos valores inicial e final de posicionamento do indentador. Para além disso, antes de usar este valor na determinação da dureza, é necessário corrigi-lo no que concerne a quatro factores distintos: [20]

- Incerteza na posição do zero: Esta etapa é importante devido a algumas amostras apresentarem elevada dureza. Sendo assim, nem sempre o primeiro valor registado no ensaio é o zero do gráfico. Com este passo, faz-se a derivada e por extrapolação determina-se o valor de carga zero.

- Derivada térmica: Este passo está relacionado com o equilíbrio térmico do equipamento
- Parâmetro geométrico do indentador: A determinação do valor  $h_p$  está dependente da geometria do indentador. No caso de este ser Vickers o valor de  $\epsilon = 0,72$ .
- Defeitos do indentador: Devido à geometria do indentador não ser uma pirâmide perfeita, utiliza-se um valor  $h_c$  (profundidade de indentação corrigida).



**Figura 7:** Perfil da indentação Vickers no ensaio de ultramicrodureza. [19]

O ensaio de Ultramicrodureza serve, não só para a precisa determinação da dureza, mas também para o cálculo do módulo de elasticidade, E. Este valor está directamente ligado com o valor da complacência (C), que exprime a capacidade de deformação elástica relativamente à carga aplicada, e é calculado pela fórmula da equação 3. [21]

$$Er = \frac{(1 - \nu_f^2) \times \sqrt{\frac{\pi}{24.5}}}{2 \cdot h_p \cdot \left( \frac{dh}{dP} - C_0 \right) - \frac{1 - \nu_i^2}{Ei} \cdot \sqrt{\frac{\pi}{24.5}}}, \text{ Equação 3}$$



### 2.1.3.2. Indentação Deslizante (Scratch test):

O scratch test é um ensaio de possibilita com rigor aferir sobre o estado de adesão revestimento/substrato. [22]

Os revestimentos que são analisados apresentam espessuras entre 0,1 a 20  $\mu\text{m}$ .

Este processo consiste em fazer deslizar um indentador de diamante sobre a superfície da amostra, aplicando uma carga crescente e com uma velocidade de avanço constante.



Figura 8: Equipamento para o ensaio de Scratch test. [19]

A figura 9 demonstra a evolução da pista no decorrer do ensaio, com o deslizamento do indentador.

Com o aumento da carga vão surgir falhas no revestimento que são indicadas como  $L_c$ , carga crítica. Designa-se como  $L_{c1}$  a carga crítica onde se verifica a primeira falha coesiva e  $L_{c2}$  a carga crítica onde se verifica a primeira falha adesiva. [22]

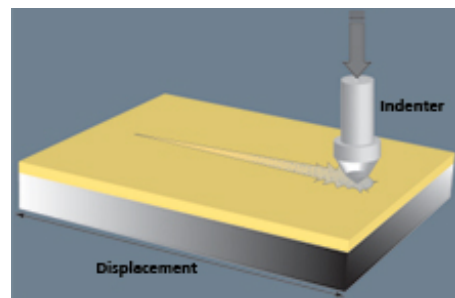


Figura 9: Evolução da pista no ensaio de Scratch test. [19]

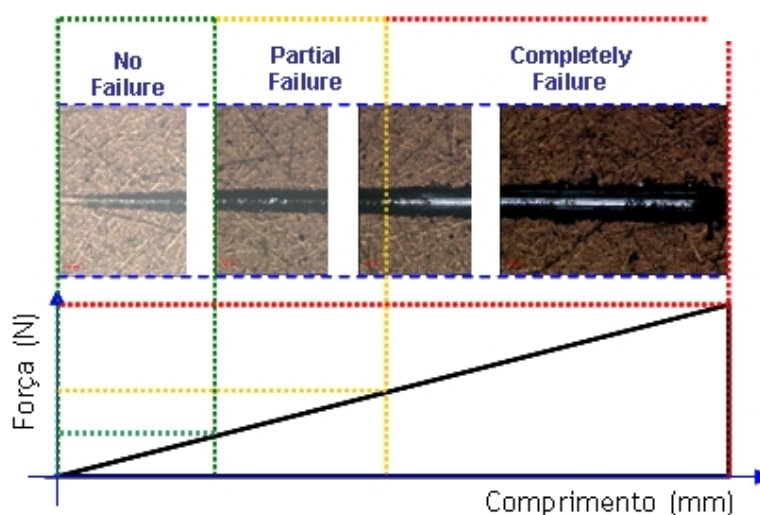


Figura 10:Variação do tipo de falhas com a evolução da carga no Scratch test. [19]

As seguintes figuras são falhas características de revestimentos PVD à base de TiN. [22]

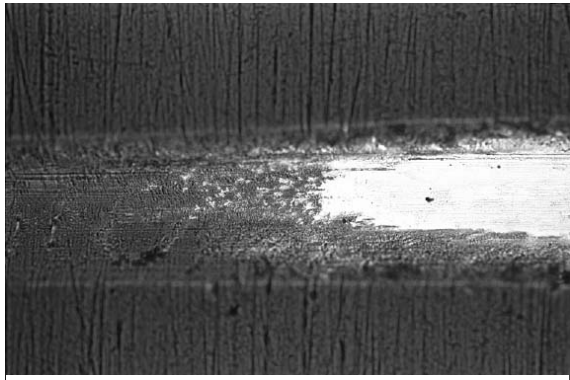


Figura 11: Falha Adesiva no ensaio de Scratch test. [22]

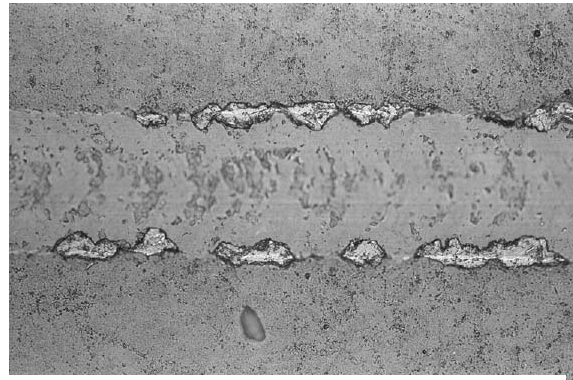


Figura 12: Delaminações - Falha adesiva no ensaio de Scratch test. [22]

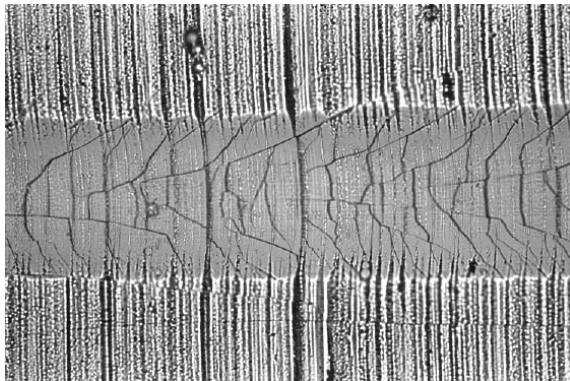


Figura 13: Fissuração no ensaio de Scratch test - Falha adesiva. [22]

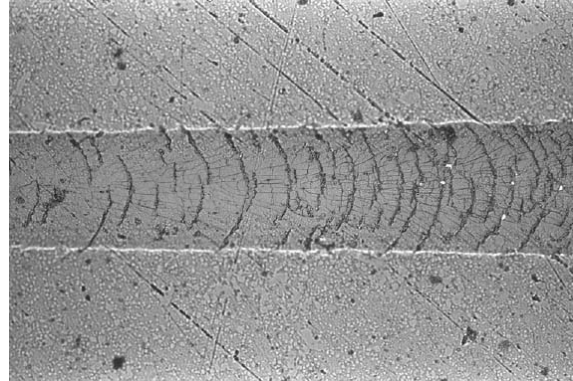


Figura 14: Falhas Coesivas no ensaio de Scratch test. [22]

## ***2.2. Processos de obtenção de revestimentos finos nanoestruturados:***

A produção de revestimentos finos nanoestruturados pode ser concebida por varias técnicas de deposição e a cada uma destas estão associados diversos parâmetros de processo, de modo a obter uma determinada composição, morfologia de superfície, falha de empilhamento, estrutura e orientação cristalografia. [11]

Este tipo de revestimento é resultante alta energia de bombardeamento iónico. Na produção de revestimentos em vácuo podem considerar-se dois grupos distintos, PVD (Physical Vapour Deposition) e CVD (Chemical Vapour Deposition).

O processo de PVD pode ser dividido em três grandes grupos, tais como, Evaporação, Pulverização Catódica e Implantação Iónica. Neste trabalho vai ser estudada a técnica de Pulverização Catódica, pois é o mecanismo de deposição que a empresa dispõe e que se analisa neste estudo.



### 2.2.1. PVD:

No processo evolutivo dos revestimentos finos nos anos 50, obtiveram-se superfícies de engenharia à base de alumínio para finalidades decorativas.

Durante mais de quinze anos foram desenvolvidos processos e equipamentos que possibilitaram a execução de superfícies protectoras para a indústria e com propriedades de elevado potencial mecânico. [23]

Os processos de produção de filmes finos estão em constante desenvolvimento na medida em que o produto em serviço responde a variados problemas de engenharia com sucesso, verificando-se assim uma excelente relação custo/performance. [23]

Considera-se um processo limpo, no que se refere a questões ambientais, na medida em que comparativamente a outros processos com as mesmas finalidades se verifica menor valor de saída de efluentes e recurso de matérias-primas. [24]

Pode considerar-se que o processo de deposição se divide em três etapas: [23], [24]

- Fase 1: Sintetização e criação de um depósito em fase de vapor - O material atinge um estado de vapor através de um dos seguintes tipos de processos: Evaporação, Pulverização Catódica.
- Fase 2: Incorporação das espécies retiradas do alvo num plasma de transporte até à superfície do substrato.
- Fase 3: Deposição das camadas e formação do filme protector: Nesta última etapa dá-se a condensação do filme sobre o substrato e seguidamente a nucleação e formação do filme. Os processos de nucleação e crescimento do filme estão dependentes da energia de bombardeamento das espécies iónicas. O filme resultante possui uma microestrutura, com uma composição química específica, podendo conter impurezas e tensões residuais.

Para seleccionar o processo de deposição é necessário ter em consideração os seguintes tópicos: [11]

- Material a ser depositado;
- Velocidade de deposição;
- Limitações impostas pelo substrato, tal como, a temperatura máxima que este pode atingir para que as suas propriedades mecânicas se mantenham inalteráveis;

- Nível de adesão entre o depósito e o substrato;
- Pureza dos alvos;
- Aspecto superficial;
- Custo;
- Considerações ecológicas.



A cinética de deposição é influenciada pela temperatura, e implicitamente acaba por controlar o processo de formação de fases metaestáveis, originando estruturas nanolaminadas e materiais nanocompósitos. [11]

Após a produção do revestimento, este pode ser posteriormente aquecido para tratamento de alívio de tensões, que leva à diminuição da tensão interna e a fenómenos de interdifusão, transformação de fase e recristalização. [11]

Constata-se que não se pode aplicar ao revestimento, tratamentos que envolvam transformações estruturais muito significativas, na medida em que, é necessário manter uma elevada densidade de defeitos, para que ocorra endurecimento e haja a formação de uma solução sólida supersaturada com estrutura nanométrica. [11]

#### 2.2.1.1. [Pulverização Catódica:](#)

A pulverização catódica (Sputtering) é um dos grandes grupos das técnicas de PVD. O processo de Pulverização Catódica pode ser definido como a injeção de partículas provenientes do alvo, num estado condensado (plasma), de modo a obter de um filme estável e aderente. [23]

O processo mais usual de Pulverização Catódica decorre através de um bombardeamento iónico que decorre na câmara em alto vácuo, usando Ar como gás inerte, sendo este um processo contínuo e com fluxo de gás uniforme. [23]

A polarização do alvo é efectuada através da aplicação de um potencial, apresentando valores entre -0.5 a -5 kV. Os átomos têm de ser possuidores de uma energia mínima para que quando projectados percorram a distância entre o alvos e o substrato, combatendo as “perdas de energia” durante o processo e no momento da colisão com o substrato ou camada depositada possam aderir. [23]

O mecanismo de formação deste tipo de revestimento passa maioritariamente por um processo de troca física, mais do que químicos e térmicos. Utiliza-se corrente contínua na pulverização catódica em materiais metálicos. Em materiais isolantes aplica-se um sistema de rádio frequência. [23]

No processo de PVD, dependendo da reactividade do gás do plasma, podem suceder reacções químicas. Neste sentido, o Sputtering designa-se como reactivo, definição proveniente da ocorrência de reacção entre o alvo e o gás.

A pulverização catódica é um processo resultante do transporte de material do alvo para substrato, com o auxílio do bombardeamento do gás que no caso de não ser reactivo é o Ar. Se o gás for reactivo utiliza-se o azoto (N). [23]

A quantificação do processo é dada pelo número de partículas ionizadas que são injectadas do alvo até ao substrato. [23]

O rendimento do processo está dependente do material que constitui o alvo, da voltagem aplicada e do ângulo de incidência das espécies que foram sujeitas ao bombardeamento iónico. Neste caso a temperatura só irá influenciar a velocidade de projecção atómica ou iónica. [23]

O crescimento dos filmes finos ocorre frequentemente de um modo colunar. Os defeitos na morfologia podem ser poros ou grânulos, estando estes dependentes do tipo de revestimento e de variáveis que o processo incorpora. [23]

Os revestimentos nanoestruturados resultam da deposição de duas camadas sucessivas sobre um substrato, de materiais diferentes. [27]

Apesar do custo elevado associado aos revestimentos nanoestruturados, estes são aplicados em peças que vão ter um maior tempo de vida, e um custo de manutenção menor. Logo pode ser inferido que a nível de custo/performance é benéfico ter revestimentos nanoestruturados. [24]

Para além deste facto ainda comportam as vantagens de poder reduzir a concentração de lubrificantes para 85% em componentes revestidos, bem como a redução nos processos de lavagem. Todos estes factores baixam o custo de produção e diminuem o impacto ambiental. [24]

### 2.2.2. Controlo de Qualidade Interno do processo PVD:

O objectivo do controlo de qualidade do processo PVD é garantir que os filmes depositados cumpram as exigências específicas de cada tipo de produto e que seja uma mais-valia para os clientes, na medida em que este controlo é efectuado a cada deposição, logo a fiabilidade dos produtos é extremamente elevada.

Influência do período nas propriedades mecânicas dos revestimentos nanoestruturados, TiAlN-CrN, da empresa TEandM, S.A.

No departamento de PVD da empresa TEandM S.A., o controlo de qualidade começa pela análise da rotação das peças no equipamento. O objectivo de tal verificação consiste em assegurar que todas as peças rodem sem se tocar entre elas, para garantir que o revestimento é depositado em toda a superfície das peças.

Durante a produção do revestimento, é necessário fazer um controlo visual da câmara de modo a avaliar se são verificadas irregularidades, tais como, cor, distribuição da cor, marcas de arcos eléctricos nos apoios geométricos, marcas no revestimento das peças devido a arcos eléctricos e delaminações.

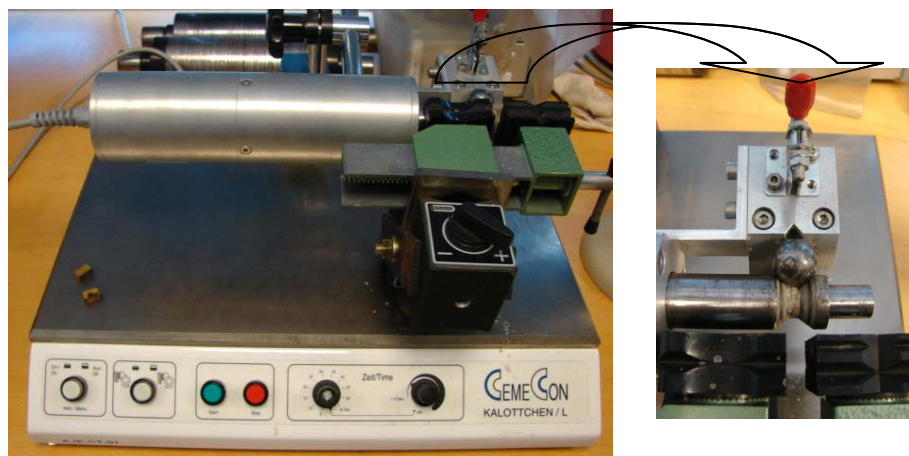
A conformidade ou não - conformidade desta operação é registada na PLT (folha de obra).

Em cada deposição é colocado um provete, para que posteriormente seja submetido ao teste de desgaste e ensaio de dureza HRC. Designa-se o testemunho como provete ou provete magnético dependendo do modo como este é fixado.

O provete magnético é colocado no suporte junto das peças, enquanto que o provete é colocado num suporte no centro do equipamento.

**2.2.2.1. Ensaio da Calote:**

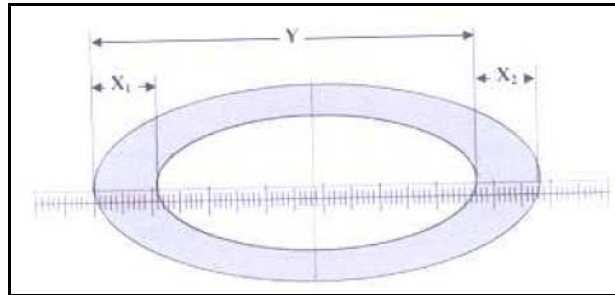
Os ensaios de desgaste executam-se no intuito de determinar a espessura do revestimento e verificar o seu estado de adesão. Na figura 15, encontra-se o equipamento do ensaio de desgaste.



**Figura 15:** Equipamento de ensaio de desgaste.

O procedimento consiste em ter uma esfera de aço com 20 mm de diâmetro em rotação que desgasta uma superfície de um modo circular desde o revestimento até ao

substrato, após a adição de uma gota de suspensão de diamante, durante 50 segundos. Como o auxílio do microscópio e de um programa informático mede-se os valores  $X_1, X_2$  e  $Y$ , representados na figura 10 e calcula-se a espessura do revestimento.

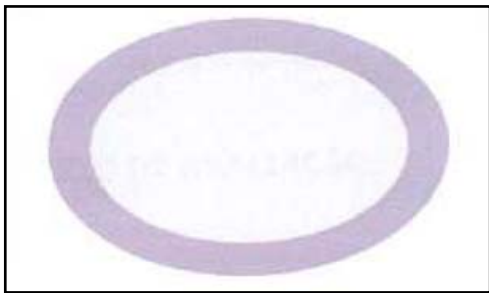


**Figura 16:** Representação das dimensões a retirar de um ensaio de desgaste.

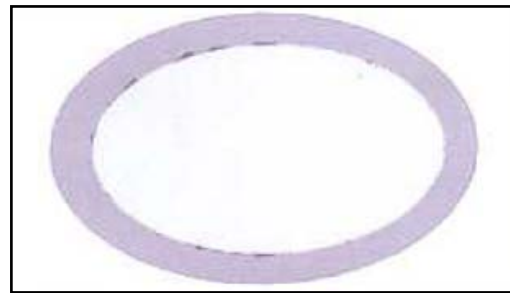
A expressão matemática que converte os comprimentos medidos na espessura do revestimento é a seguinte:

$$e = \left( \frac{X_1 + X_2}{2} \times Y \right) \div 20000 \quad (\text{Eq. 1})$$

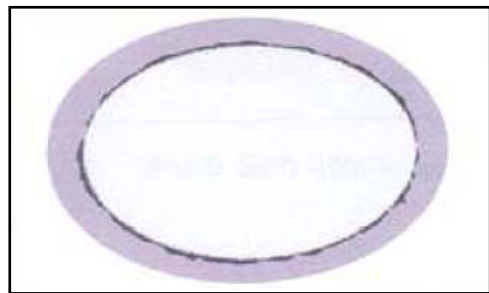
O nível de classificação da interface é feito mediante a comparação com as seguintes imagens, que representam diferentes níveis de adesão em função das dimensões das manchas mais escuras na calote:



**Figura 17:** Classificação da Calote – Nível 1.



**Figura 18:** Classificação da Calote – Nível 2.



**Figura 19:** Classificação da Calote – Nível 3.



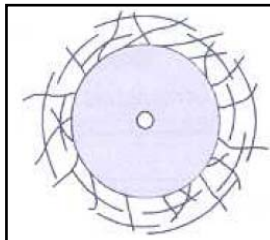
**Figura 20:** Classificação da Calote – Nível 4.

É necessário ter em atenção o tipo de provete que está a ser analisado, pois se for magnético a parte que não está revestida tem de ficar coincidente com o encosto do equipamento onde é colocado. Este facto é preponderante, na medida em que só assim se garante que a zona de teste apresenta um revestimento homogéneo e de espessura constante.

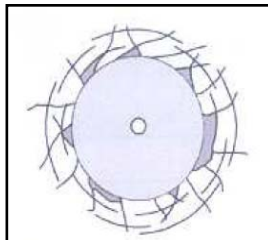
#### 2.2.2.2. *Ensaio de Dureza*

No que se refere à dureza HRC este teste é extremamente valioso na medida em que nos possibilita constatar o estado de adesão do revestimento ao substrato, o número de arrancamentos e respectiva área. Este teste é executado com um indentador HRC e uma carga de 150 kgf.

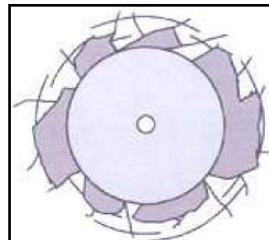
A incisão é vista ao microscópio e é classificada segundo a aparência mais aproximada das seguintes figuras.



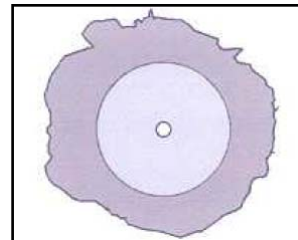
**Figura 21:**  
Classificação 1 –  
Boa qualidade de  
adesão.



**Figura 22:**  
Classificação 2 –  
Qualidade de  
adesão aceitável



**Figura 23:**  
Classificação 3 –  
Qualidade de  
adesão duvidosa.



**Figura 24:**  
Classificação 4 –  
Má qualidade de  
adesão.

#### 2.2.2.3. *Aprovação do Revestimento:*

O processo de aprovação dos revestimentos baseia-se na classificação 1 ou 2 em ambos os testes. Quando a avaliação atribuída em algum dos testes for 3 ou 4 o revestimento não é aprovado e considera-se o produto não - conforme.

Na classificação dos revestimentos é imperioso saber se este é constituído por uma ou duas camadas. Por razões de aplicação do produto, por vezes o revestimento de topo



apresenta um elevado estado de tensão e com a força da incisão, este “salta”. Numa primeira análise o revestimento apresenta-se reprovado. Mas, após a verificação da PLT e da imagem do ensaio da calote, constata-se que o revestimento está aderente ao substrato. Nessas situações a classificação atribuída é 2, pois verifica-se falha por coesão e não por adesão.

### 2.3. *TiAlN-CrN:*

Os revestimentos PVD são usados desde há 30 anos na indústria das ferramentas de corte por arranque de aparas. A grande vantagem deste tipo de protecção centra-se na longevidade e na performance das ferramentas à base de aço ou metal duro. [25]

No desenvolvimento dos revestimentos PVD, para a especificidade de resistência ao desgaste, desde 1980 decorreu um aperfeiçoamento nas superfícies protectoras à base de nitretos, que passou por três fases. [11]

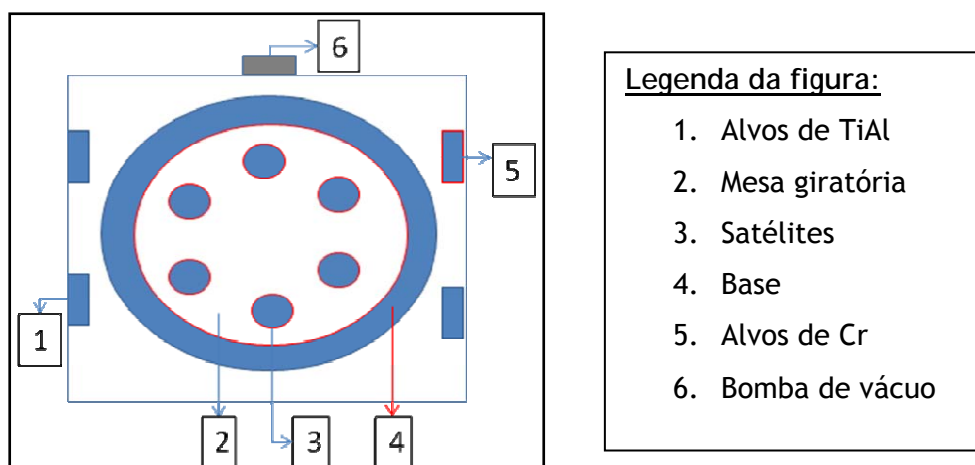
Inicialmente foram desenvolvidos revestimentos monofásicos de TiN, que tiveram uma elevada aceitação devido à sua elevada dureza. [26]

O TiAlN é considerado a segunda geração. Apresenta uma dureza superior ao anteriormente citado, bem como melhor resistência à corrosão e ao desgaste.

O TiAlN-CrN é um revestimento multicamada e é considerado a terceira geração dos revestimentos à base de nitretos [26]

Nos finais dos anos noventa, verificaram-se grandes desenvolvimentos na produção de revestimentos cerâmicos multicamada, sendo estes integrados no grupo dos revestimentos superduros (quando tenham período curto inferior a 20nm. [27]

Este revestimento foi produzido num equipamento de Pulverização Catódica, esquematizado na figura 25.



**Figura 25:** Vista de topo do equipamento Pulverização Catódica.

### 2.3.1. Caracterização da estrutural:

As superfícies à base de TiN apresentam uma elevada estabilidade térmica. Nos últimos anos, verificou-se uma grande expansão no desenvolvimento deste tipo de revestimentos e novas combinações, tem sido ensaiadas do ponto de vista da sua caracterização mecânica e estrutural. [11]

No início, o revestimento mais utilizado era o TiN. No decorrer dos anos, o aperfeiçoamento levou ao uso de CrN e TiCN. [25]

Ao longo dos últimos quinze anos acentuou-se o desenvolvimento de revestimentos à base de TiAlN, devido à sua aplicabilidade industrial na área das ferramentas, apresentando assim um elevado desempenho em trabalho. Tal facto acontece, pois o revestimento é fortemente utilizado na protecção de ferramentas de corte que suportam temperaturas de trabalho na ordem dos 850°C. [25], [30]

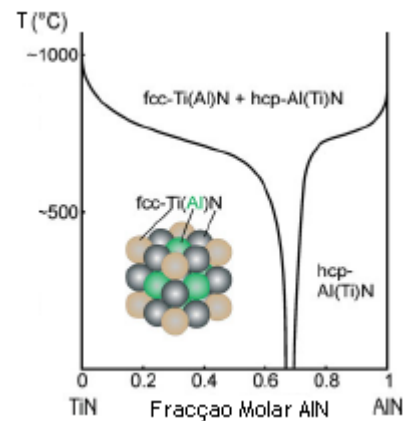
O objectivo de produzir revestimentos nanoestruturados de TiAlN-CrN tem a ver com a necessidade de conseguir aumentar a estabilidade do produto até aos 900°C. [11]

Este tipo de revestimento resulta da formação de uma fase supersaturada com estrutura de supermalha. [30]

A estabilidade térmica serve para prever as propriedades que o material adquire a uma determinada temperatura de trabalho. [30], [11]

Com o decorrer da investigação de revestimentos nanoestruturados, verificou-se se existem quatro métodos distintos de análise da estabilidade térmica destes materiais. Estas técnicas vão ser seguidamente descritas:

- ❖ Estudo da variação da dureza após sujeitar o revestimento a uma temperatura elevada, 1100°C;
- ❖ Associar a composição química às variações de dureza, na medida em que se estuda a estabilidade das segregações e a difusão do substrato e do revestimento;
- ❖ Estudo do período,  $\lambda$ , e da interdifusão entre camadas do revestimento a temperaturas elevadas.
- ❖ Determinação de tensão biaxial do revestimento durante o tratamento térmico.

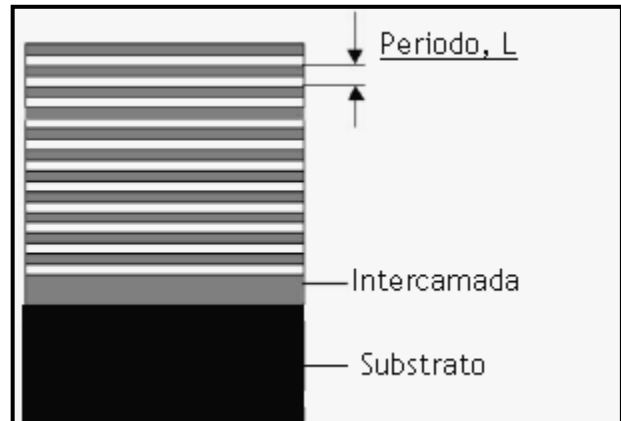




### 2.3.2. Caracterização mecânica e influência do período:

O estudo da variação das propriedades mecânicas centra-se na influência da variação da espessura de cada camada e dos parâmetros de processo que levam à produção do revestimento. [27]

Considera-se período, no caso dos revestimentos bicamada, o valor da espessura de duas camadas consecutivas de composição distinta, como demonstra a figura 21. [27]



**Figura 26:** Esquema que demonstra o modo de medição do período.

Através da bibliografia consultada, verifica-se que em geral a dureza do TiAlN é de 32GPa e o valor de CrN é de 20GPa. [28]

No caso do revestimento multicamada TiAlN-CrN a dureza apresenta valores de  $30 \pm 6$  GPa. Os valores de dureza anteriormente citados são relativos a camadas com 3nm de espessura. [28], [29]

Não é possível dizer um valor preciso da dureza dos revestimentos na medida em que esta variável é influenciada pelos parâmetros de processo, valor do período e pelo erro do método de medição utilizado e carga do ensaio.

### 2.3.3. Aplicações:

As aplicações do revestimento em estudo são na indústria das ferramentas, feiras, moldes, aeroespacial e componentes para o sector automóvel.

No que se refere às aplicações de resistência ao desgaste e a elementos deslizantes o revestimento TiAlN-CrN é uma boa solução.

Ao proteger as peças com este revestimento dever-se-á aumentar a longevidade, quando estas estejam sujeitas, por exemplo, a desgaste erosivo e abrasivo (na industria dos moldes, por exemplo provocado pelos materiais na fase de injeção e de extração).

A esperada vantagem deste revestimento será na aplicação de peças que tenham de comportar elevada resistência ao desgaste e à oxidação e evitar problemas de atrito.

### 3. Procedimento Experimental:

A execução experimental deste trabalho pode ser dividida em três etapas, que vão ser seguidamente pormenorizadas. Os revestimentos analisados foram 7, divididos em duas séries. As amostras que estão em análise são: seis revestidas com TiAlN-CrN e uma com TiAlN e o substrato é um aço M2.

Na primeira análise fez-se variar a potência no alvo de cromo, onde para a amostra 1 o valor foi de 200W, na amostra 2 - 400 W e na amostra 3 - 600 W. A amostra 4 foi apenas revestida com TiAlN. Na segunda análise, a variável em questão foi a velocidade de rotação da mesa. Sendo assim, a amostra 1 da série 2 tem o dobro da velocidade de rotação relativamente à série 1, a amostra 2 tem o triplo e a amostra 3 o quádruplo e os outros parâmetros de processo foram os da amostra 3, série 1.

#### 1. Obtenção dos Revestimentos e controlo de qualidade:

- Série1: Foram previamente preparadas duas amostras de cada tipo de revestimento, passando pelas etapas de decapagem e desengorduramento. Cada amostra apresentava 10mm de lado. As amostras para análise SEM tinham 0,15mm de espessura e as amostras para testes mecânicos 10mm de espessura. Para aprovação interna, o revestimento passou pela sequência controlo de qualidade descrito anteriormente.

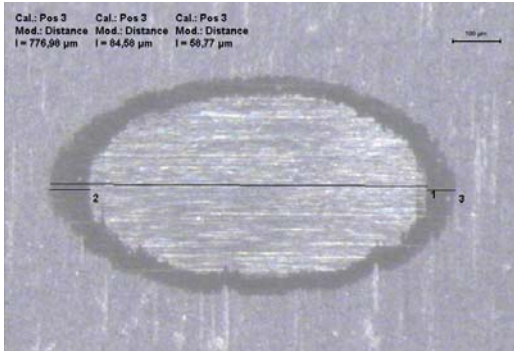
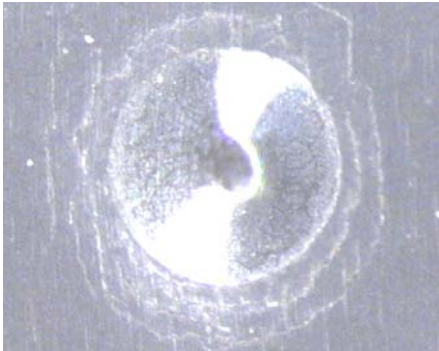
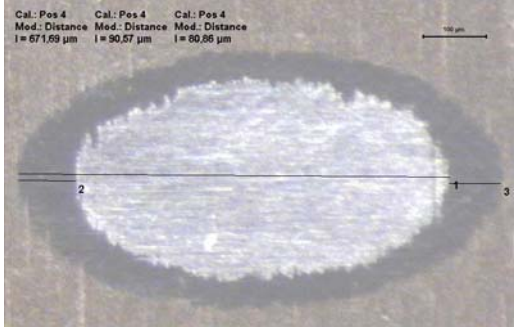



2. Análise Morfológica: A amostra revestida foi dobrada e colocada no equipamento SEM/EDS. Foram retiradas três fotografias de cada amostra e nas mesmas foram executadas cinco medidas relativas à espessura, para posteriormente executar a média e determinar o período.

3. Caracterização Mecânica: Executou-se o ensaio de ultramicrodureza e Scratch test como foi anteriormente descrito neste relatório. No ensaio de dureza foi usada uma carga de 100mN e foram retirados cinco ensaios concordantes. Os dados foram gravados e posteriormente tratados. No que se refere ao ensaio de adesão foi utilizado uma força de 50N e o aumento da carga provocado pelo indentador era de 10N/mm.

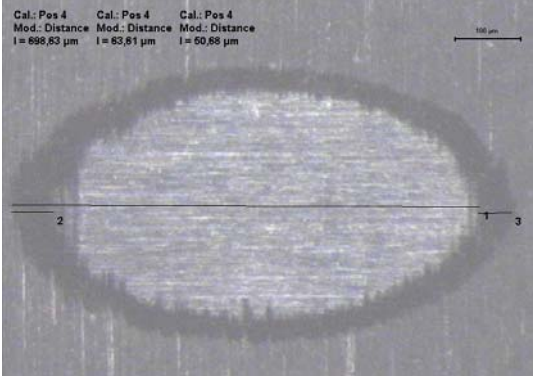
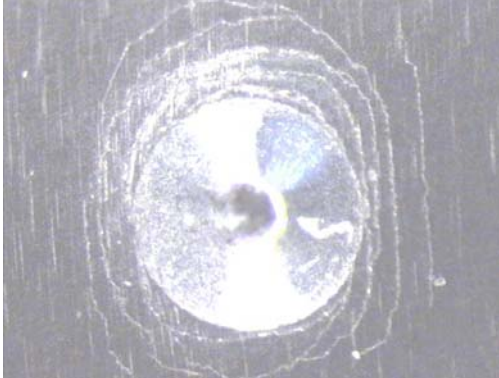
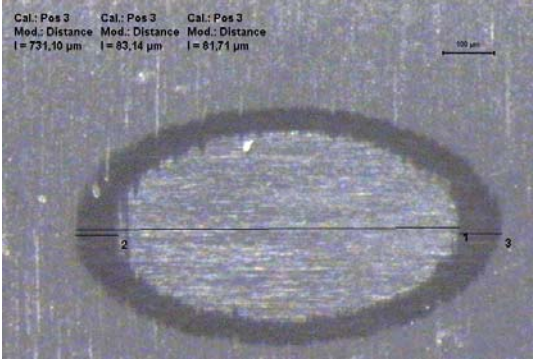
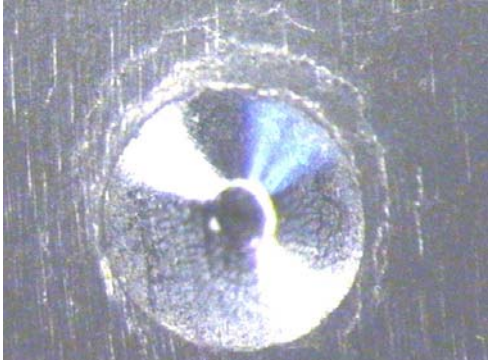

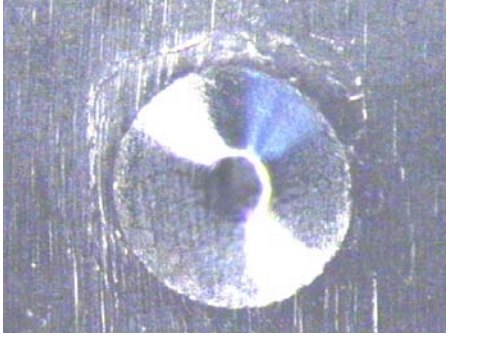

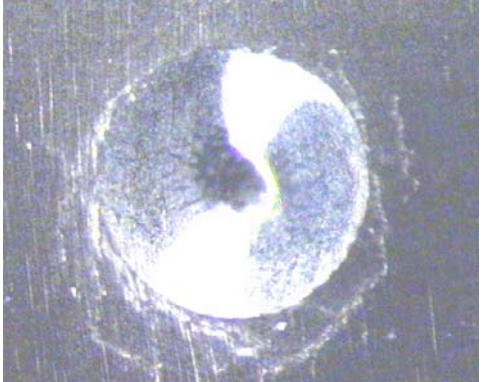
**4. Resultados:**

No que se refere ao controlo de qualidade executado na empresa, como pode ser verificado na tabela 1, tanto a dureza como o Ensaio da Calote obtiveram a classificação 1. No que se refere ao controlo visual da câmara e das peças, estes apresentam-se conformes.

**Tabela 1:** Resultado dos ensaios da Calote, valor da espessura e dureza de cada revestimento.

| <u>Provete</u> | <u>Ensaio da Calote</u>   | <u>Ensaio de Dureza</u>  |
|----------------|---|--|
| <u>A1-S1</u>   |  <p><math>e = 2,8 \mu\text{m}</math></p>  |   |
| <u>A2-S1</u>   |  <p><math>e = 2,9 \mu\text{m}</math></p> |  |
| <u>A3-S1</u>   |  <p><math>e = 2,9 \mu\text{m}</math></p> |  |
|                |   |  |



|                     |   |  |
|---------------------|---|--|
| <p><u>A4-S1</u></p> | <p>Cal.: Pos 4    Cal.: Pos 4    Cal.: Pos 4<br/>Mod.: Distance    Mod.: Distance    Mod.: Distance<br/>l = 698,83 <math>\mu\text{m}</math>    l = 83,81 <math>\mu\text{m}</math>    l = 50,88 <math>\mu\text{m}</math></p>      |    |
| <p><u>A1-S2</u></p> | <p>Cal.: Pos 3    Cal.: Pos 3    Cal.: Pos 3<br/>Mod.: Distance    Mod.: Distance    Mod.: Distance<br/>l = 751,10 <math>\mu\text{m}</math>    l = 83,14 <math>\mu\text{m}</math>    l = 61,71 <math>\mu\text{m}</math></p>     |   |
| <p><u>A2-S2</u></p> | <p>Cal.: Pos 3    Cal.: Pos 3    Cal.: Pos 3<br/>Mod.: Distance    Mod.: Distance    Mod.: Distance<br/>l = 702,49 <math>\mu\text{m}</math>    l = 88,88 <math>\mu\text{m}</math>    l = 80,31 <math>\mu\text{m}</math></p>    |  |
| <p><u>A3-S2</u></p> | <p>Cal.: Pos 4    Cal.: Pos 4    Cal.: Pos 4<br/>Mod.: Distance    Mod.: Distance    Mod.: Distance<br/>l = 573,61 <math>\mu\text{m}</math>    l = 117,62 <math>\mu\text{m}</math>    l = 115,36 <math>\mu\text{m}</math></p>  |  |

Análise SEM e avaliação do período:

Seguidamente são apresentadas imagens de cada amostra através da análise SEM.

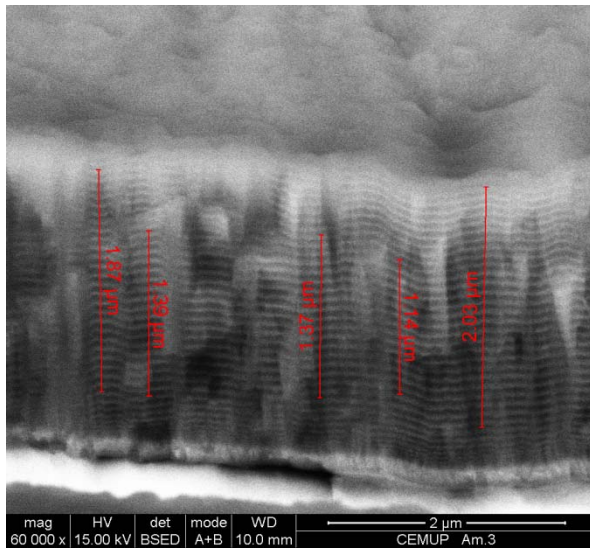


Figura 27: Estrutura da Amostra 1 - Série 1 através da análise SEM.

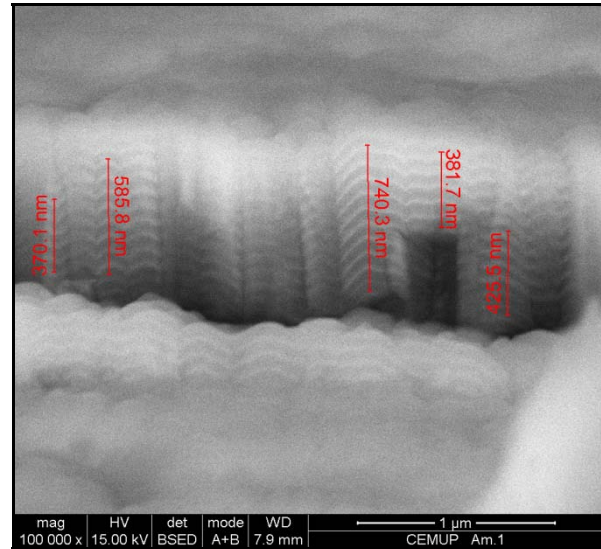


Figura 28: Estrutura da Amostra 2 - Série 1 através da análise SEM.

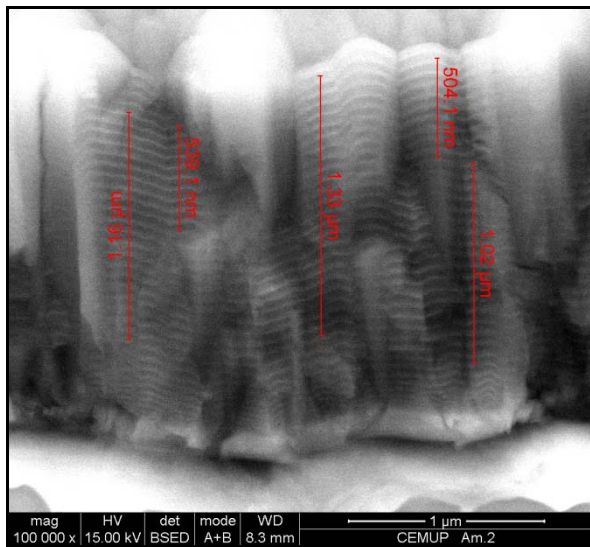


Figura 29: Estrutura da Amostra 3 - Série 1 através da análise SEM.

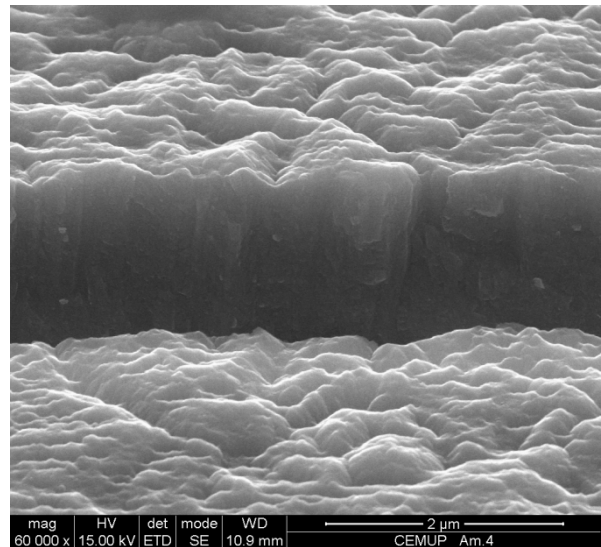


Figura 30: Estrutura da Amostra 2 - Série 1 através da análise SEM.



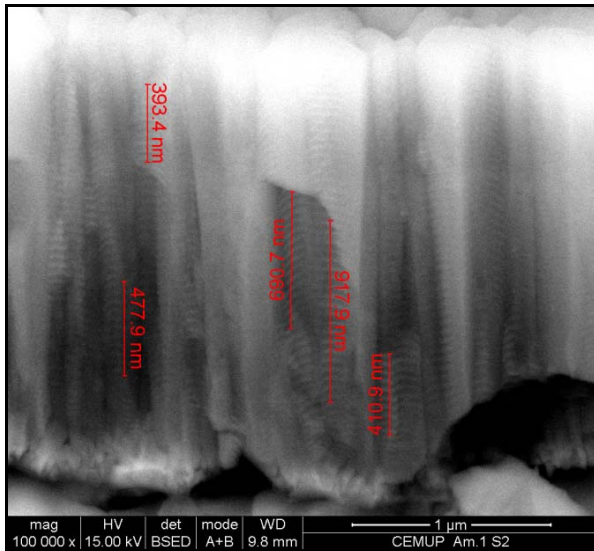


Figura 31: Estrutura da Amostra 1 - Série 2 através da análise SEM.

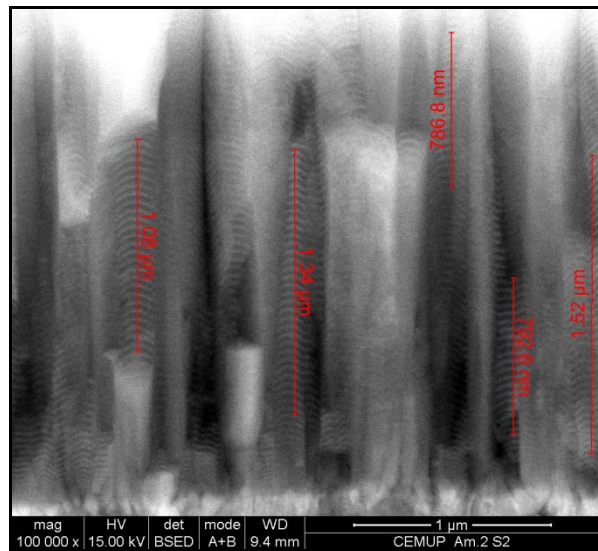


Figura 32: Estrutura da Amostra 2 - Série 2 através da análise SEM.

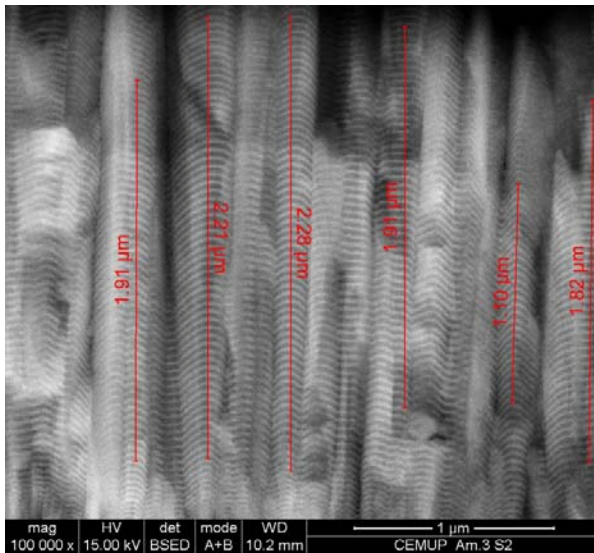


Figura 33: Estrutura da Amostra 3 - Série 2 através da análise SEM

O gráfico 1 resulta do somatório dos valores médios de cada amostra no que se refere ao valor do período.

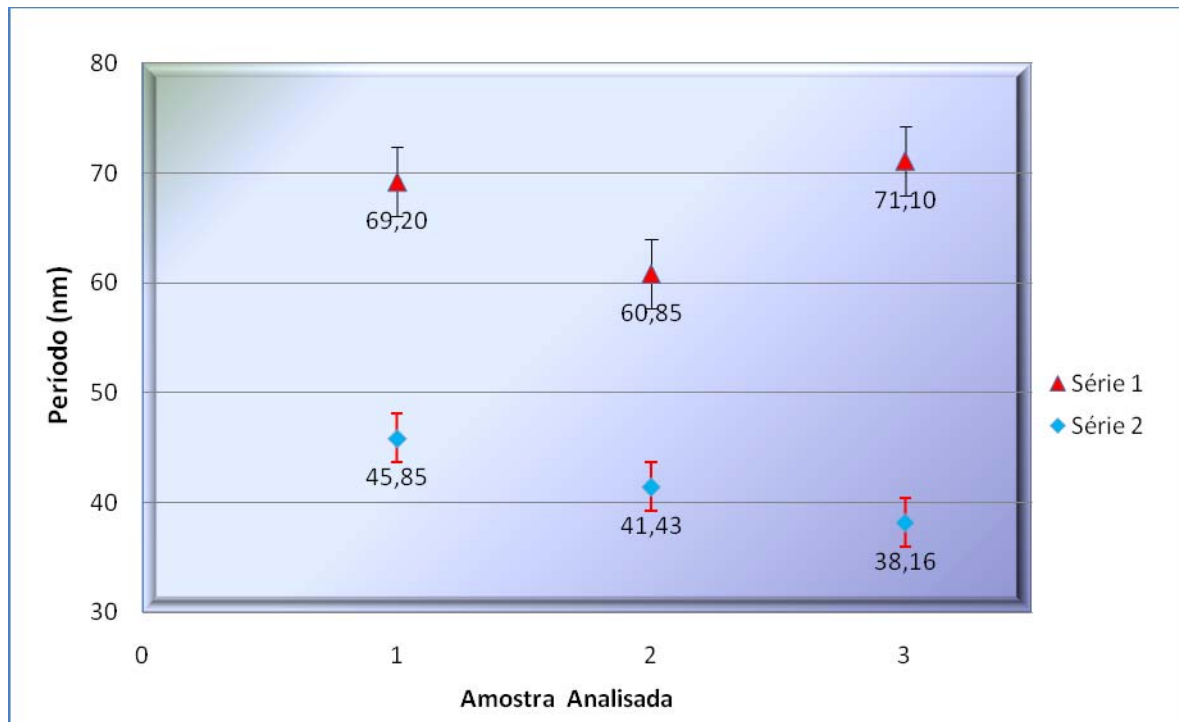


Gráfico 1: Variação do período nas amostras revestidas a TiAlN-CrN.

### Análise EDS:

Para cada amostra analisada em EDS, elaborou-se um espectro relativo à interface revestimento/substrato e outro retirado no interior da amostra. Seguidamente apresentam-se espectros EDS de uma amostra, pois para além de se garantir a composição química do revestimento, não se consegue retirar qualquer outra informação.

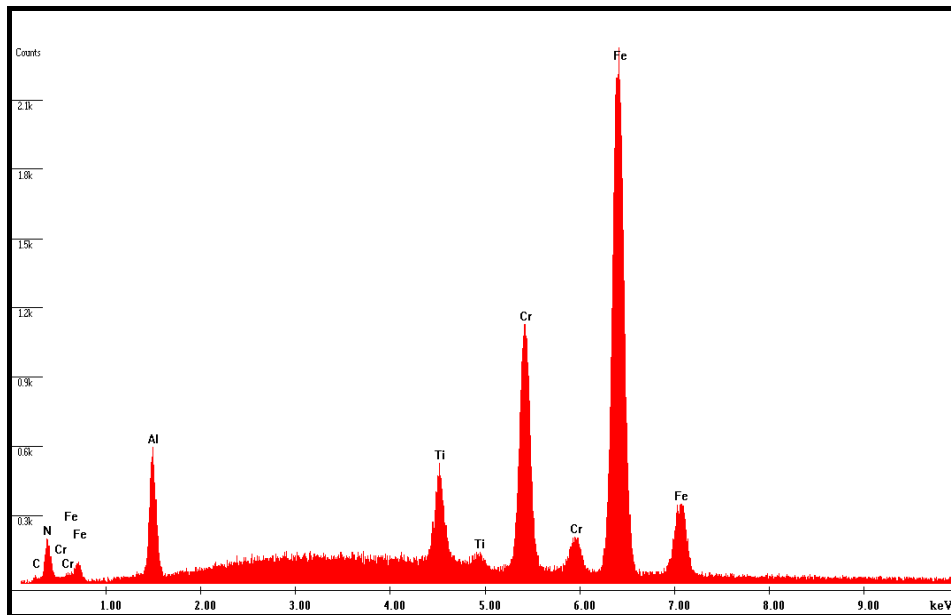


Figura 34: Espectro obtido por EDS da amostra 1 série 1 - interface.

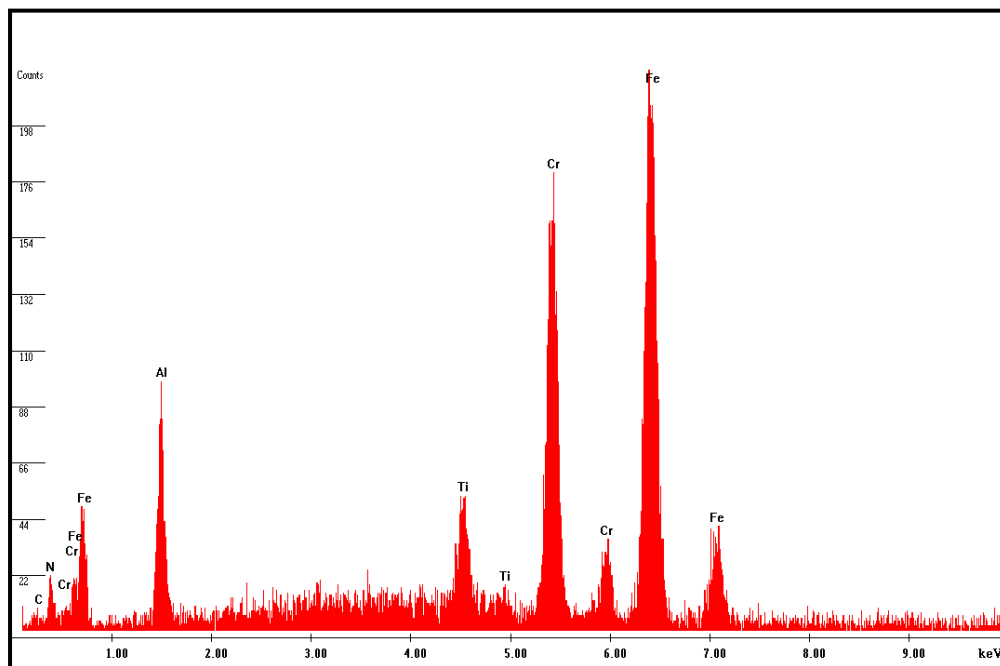
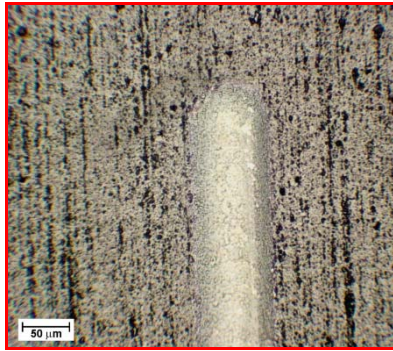


Figura 35: Espectro obtido por EDS da amostra 1 serie 1 - interior

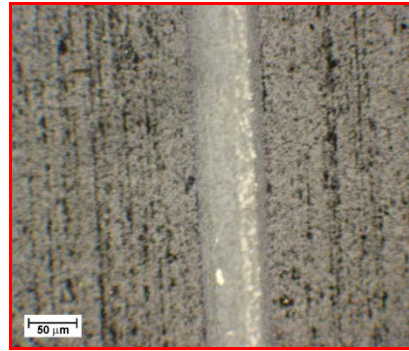
Indentação Deslizante (Scratch test):

As fotografias que se seguem dizem respeito a cada imagem retirada das pistas após o ensaio de adesão.





**Figura 36:** Pista1-Amostra 1 - Série 1: Lc = 41N



**Figura 37:** Pista2 - Amostra 1 - Série 1: Lc 29 N



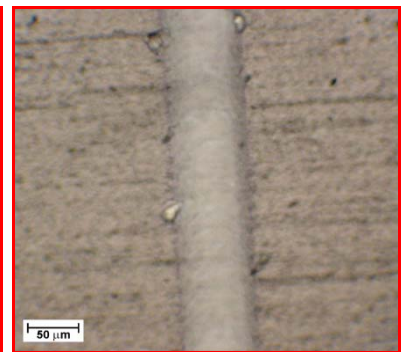
**Figura 38:** Pista3-Amostra 1 - Série 1: Lc = 38 N



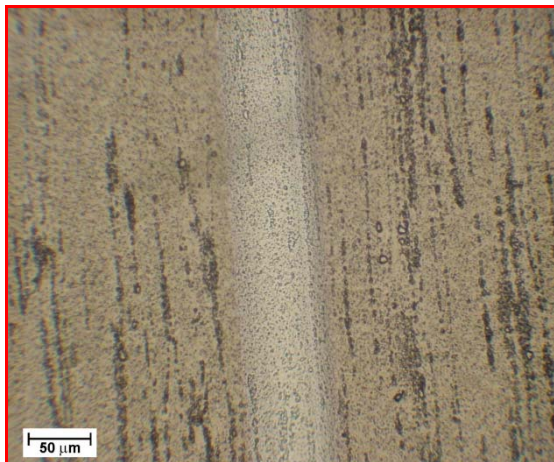
**Figura 39:** Pista1-Amostra 2 - Série 1, Lc = = 37N



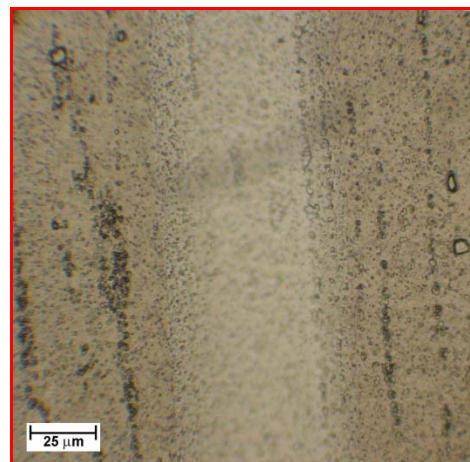
**Figura 40:** Pista2-Amostra 2 - Série 1, Lc = 38N



**Figura 41:** Pista3 -Amostra 2 - Série 1: Lc = 37N

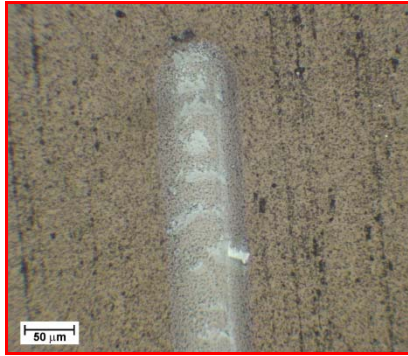


**Figura 42:** Pista1-Amostra 3 - Série 1: sem falhas

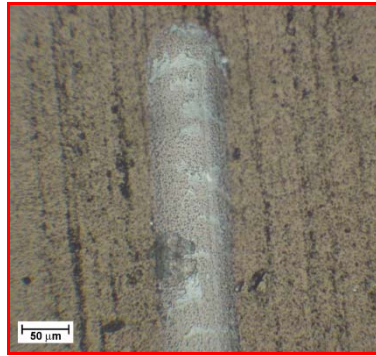


**Figura 43:** Pista1-Amostra 3 - Série 1: sem falhas

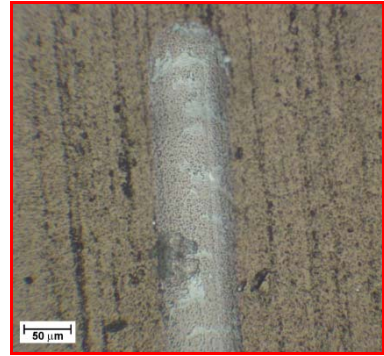




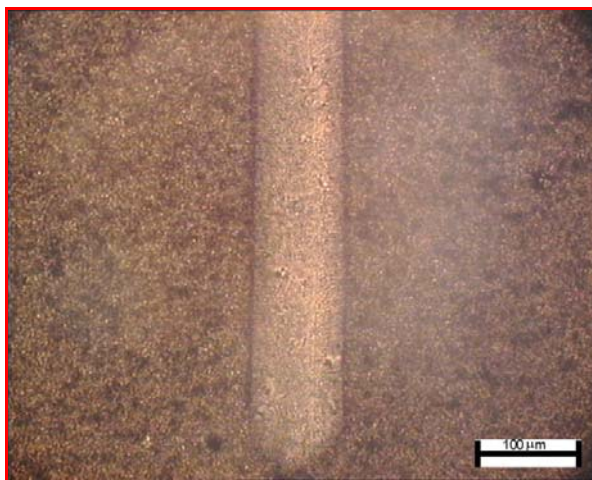
**Figura 44:** Pista1-Amostra 4 - Série 1: Lc = 40N



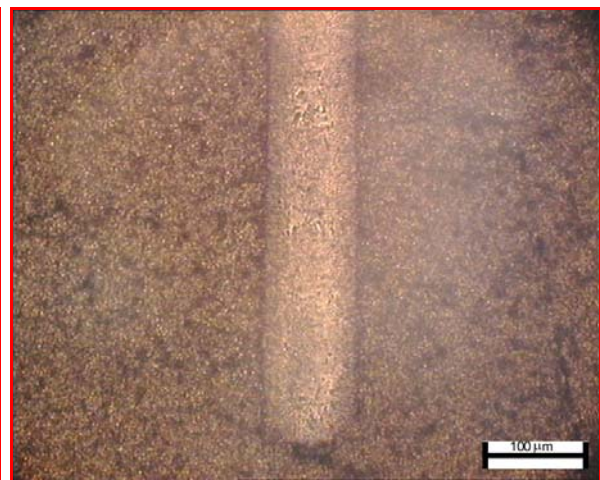
**Figura 45:** Pista2-Amostra 4 - Série1:Lc = 41N



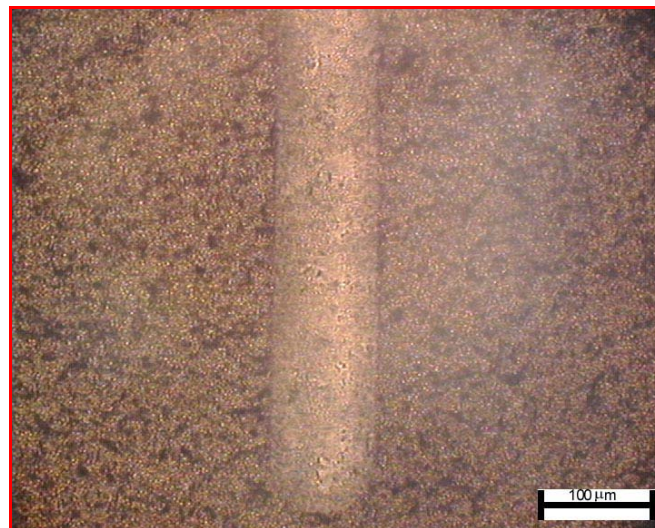
**Figura 46:** Pista3-Amostra 4 - Série 1: Lc = 46,5 N



**Figura 47:** Pista1 - Amostra 1 - Série 2



**Figura48:** Pista2-Amostra 1 - Série 2



**Figura 49:** Pista3-Amostra 1 - Série 2



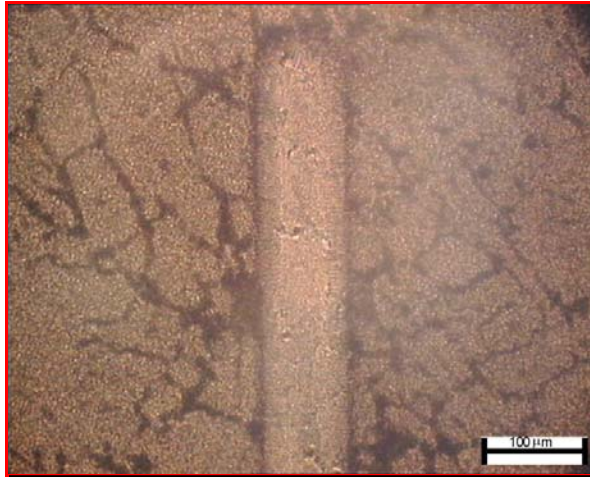


Figura50: Pista1-Amostra 2 - Série 2

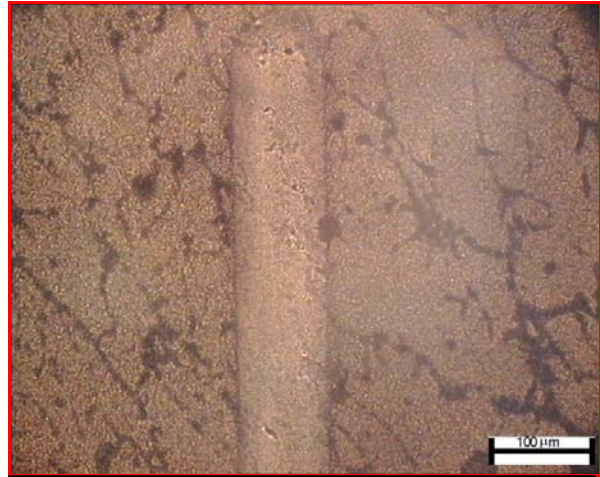


Figura51: Pista2 -Amostra 2 - Série 2

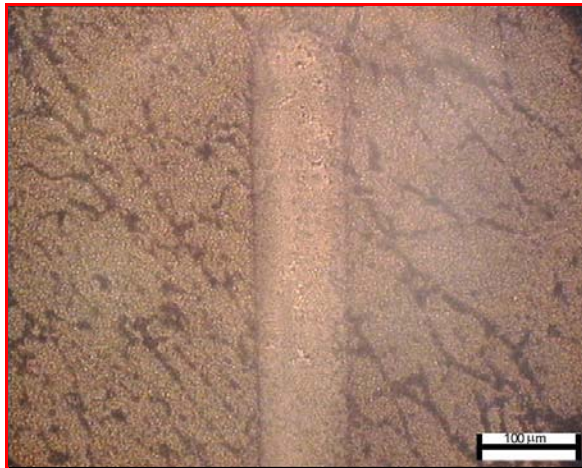


Figura52: Pista3 - Amostra 2 - Série 1

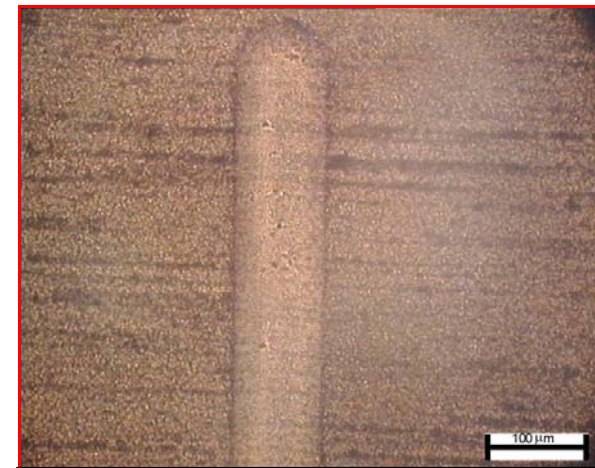


Figura53: Pista1-Amostra 3 - Série 2

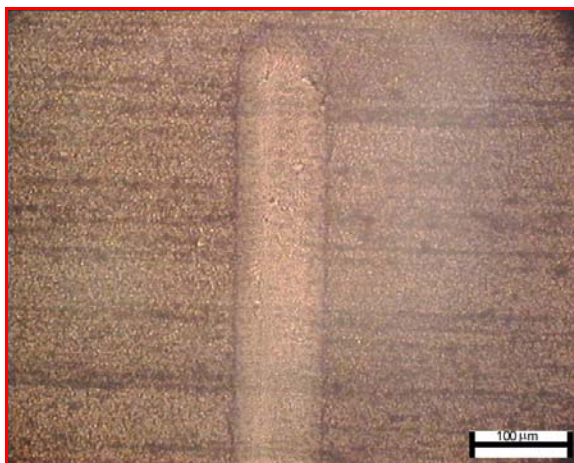


Figura54: Pista2 -Amostra 3 - Série 2

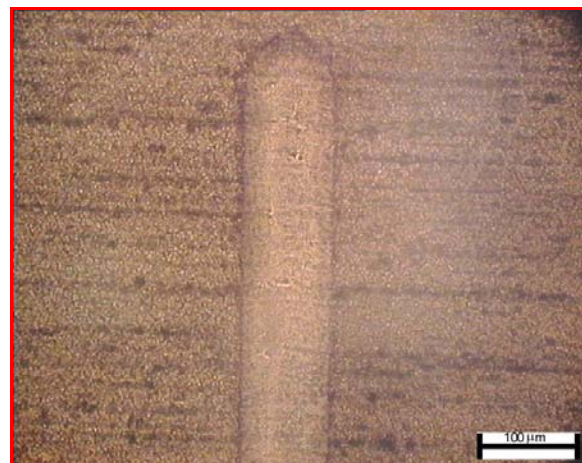


Figura 55: Pista3-Amostra 3 - Série 2

Ensaio de Ultramicrodureza:

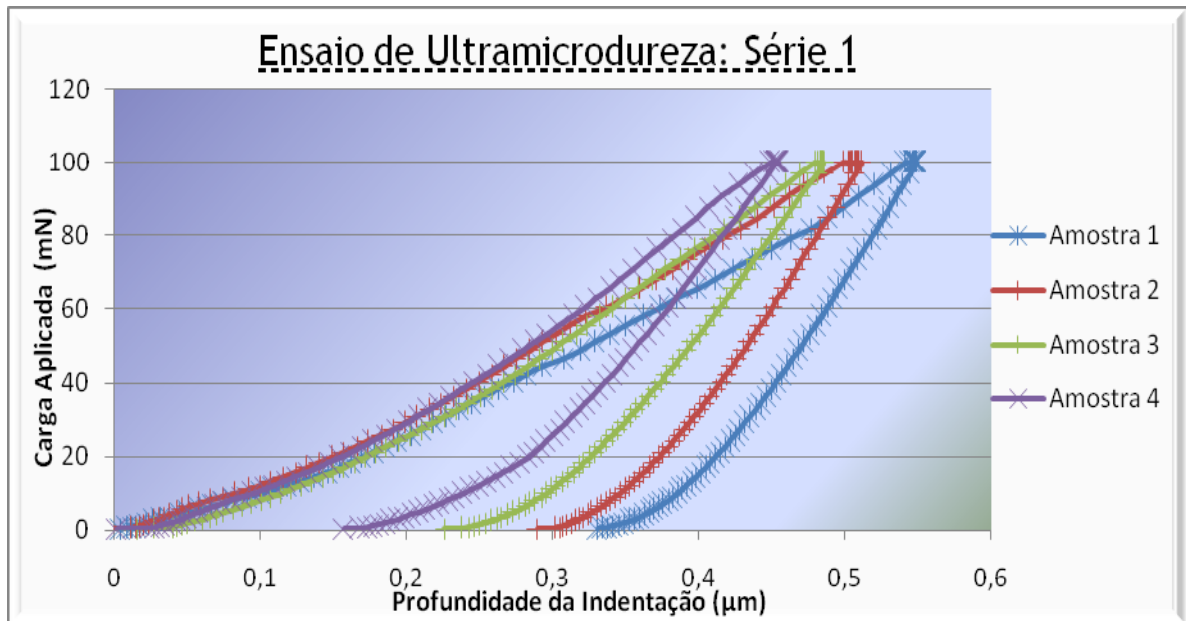


Gráfico 2: Variação da profundidade de indentação com a carga aplicada das amostras da Série 1.

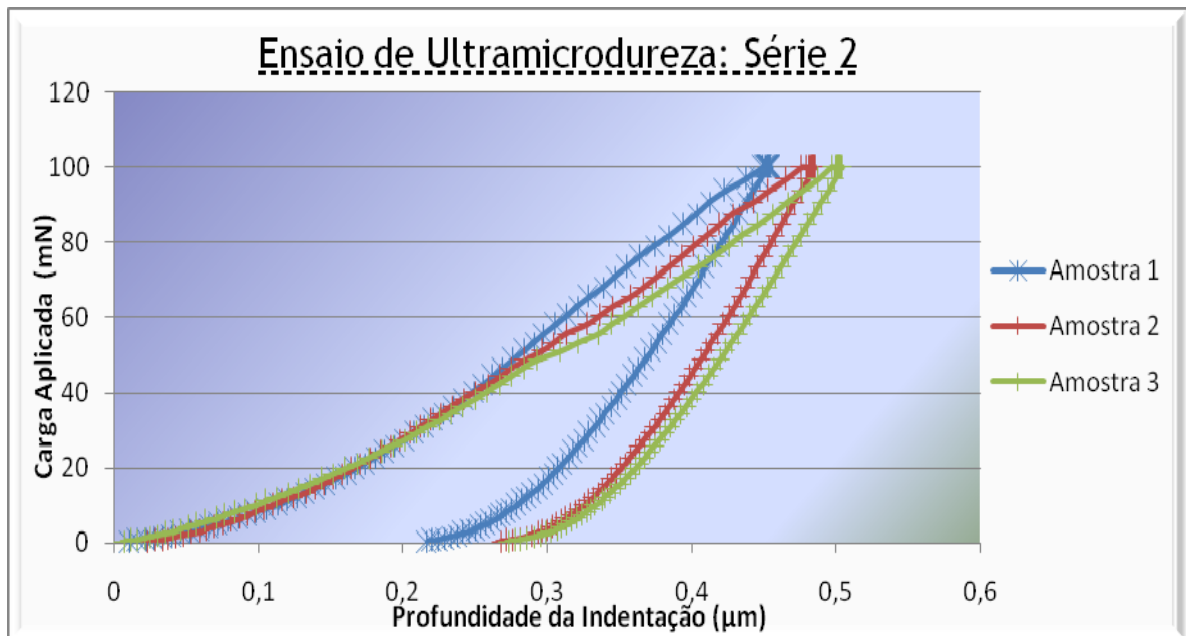


Gráfico 3: Variação da profundidade de indentação com a carga aplicada das amostras da Série 2.

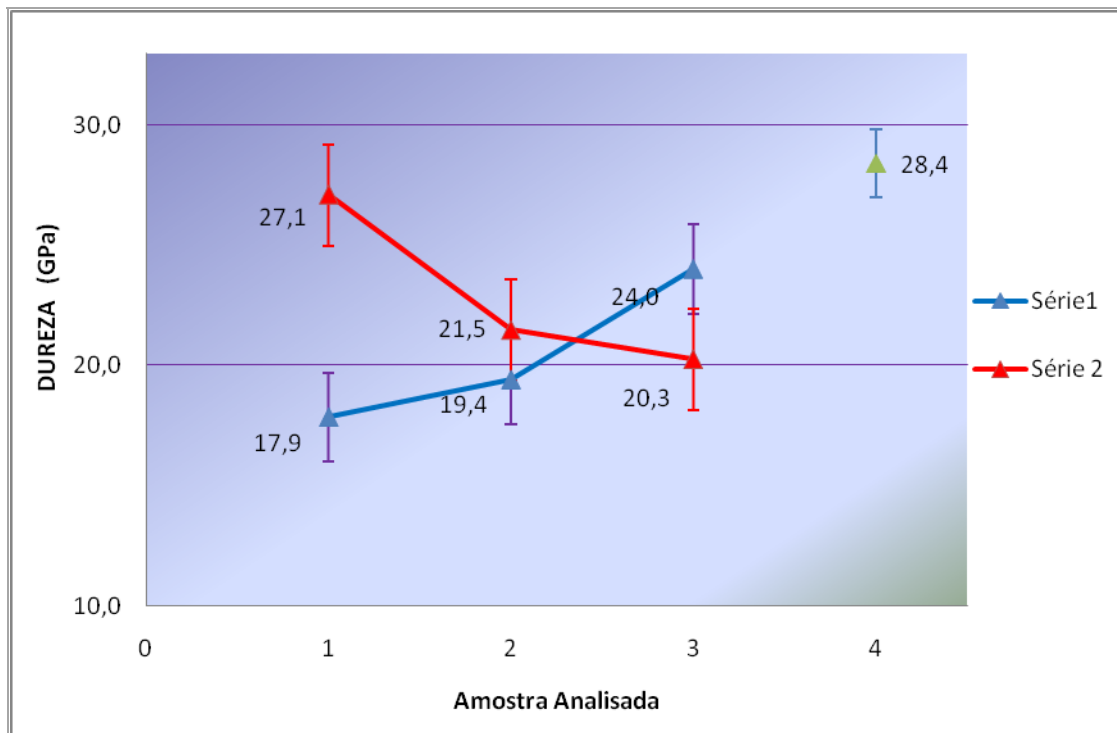


Gráfico 4: Variação da Dureza nas amostras da série 1 em função do aumento do teor de cromo do revestimento e na série 2 em função do aumento da velocidade de rotação dos satélites.

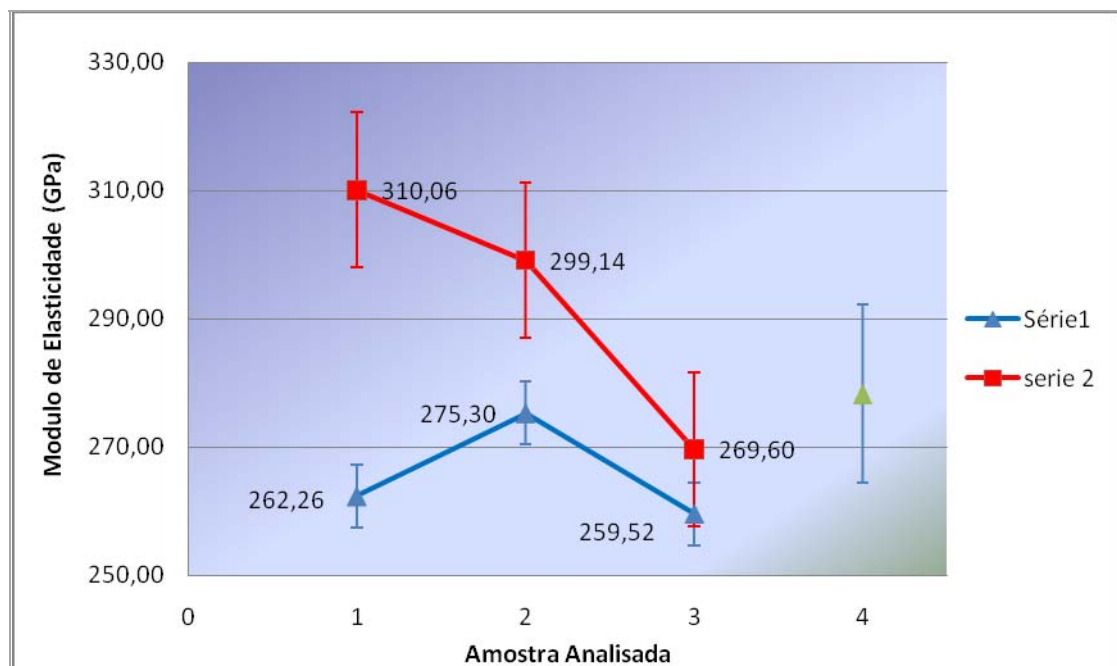


Gráfico 5: Variação do Módulo de Elasticidade nas amostras da série 1 e série 2



## 5. Discussão:

Fazendo uma análise do controlo de qualidade interno verifica-se que tanto no ensaio da calote como no ensaio de dureza a classificação é máxima. Com as imagens retiradas destes testes, pode-se desde já observar a boa adesão deste revestimento. É de salientar que, no ensaio de dureza não se verifica qualquer desagregação do revestimento em relação ao substrato. A espessura das amostras com revestimentos TiAlN-CrN varia entre 2,8 a 3,3  $\mu\text{m}$  e a amostra de TiAlN tem uma espessura de 2,0  $\mu\text{m}$ .

Para executar as amostras da série 2 foram usados os parâmetros de processo da amostra 3 série 1, pois esta amostra apresentava melhores propriedades tribológicas.

Após a análise das imagens provenientes do SEM podemos constatar que os revestimentos da serie 1 apresentam uma estrutura aparentemente colunar, bastante heterogénea e a superfície tem uma rugosidade um pouco acentuada. No que se refere à segunda série de ensaios verifica-se que o revestimento já não se apresenta tão heterogéneo e daí a sua maior regularidade nas propriedades. Assim, é possível tirar elações relativas à influência do período.

No que se refere à variação do período na série 1 deveria verificar-se o seu aumento, com o aumento da quantidade de CrN. Pela análise do gráfico 1 nada se pode concluir, pois não é verificada uma variação progressiva. Os valores do período das amostras variam entre 60,85 e 71,10nm. Uma possível justificação do sucedido poderá ser a heterogeneidade das camadas do revestimento, isto é, não se verificar uma espessura de camada aproximadamente constante ao longo da amostra.

Salientando a evolução do período da série 2, verifica-se que com o aumento de velocidade de rotação dos satélites há uma diminuição da variável. Tal constatação era de esperar, pois o tempo de cada volta é menor, fazendo assim com que o tempo de permanência em cada posição durante cada ciclo seja menor. Os limites médios do período desta série encontram-se no intervalo de 45,85 a 38,16 nm.

Fazendo referência aos ensaios de ultramicrodureza, na série 1 o que seria previsível de acontecer, era com o aumento da quantidade de CrN a dureza do revestimento diminuir-se. Mas, o que realmente acontece é o aumento desta variável. Os valores médios deste parâmetro variam entre 17,85 e 24,0 GPa. Tal facto poderá ser explicado, na medida em que com o aumento do potencial do alvo de crómio a velocidade de injeção das partículas aumenta. Com efeito, verifica-se que os átomos se agrupam de um modo mais compacto, tornando assim o revestimento mais coeso e com uma energia de ligação maior. A amostra 4 apresenta uma dureza de 28,4 GPa que corresponde ao valor do revestimento monocamada de TiAlN.

Na análise da série 2, com o decréscimo da variável L, verifica-se a diminuição da dureza devido à menor quantidade de TiAlN em cada camada. Os valores médios destas amostras encontram-se no intervalo de 27,1 a 20,3 GPa.

Nos ensaios EDS foram construídos espectros referentes à composição da interface e no interior do revestimento. O que se pode inferir é que a interface revestimento/substrato é rica em crómio, devido a uma sub-camada de crómio colocada com o objectivo de aumentar a adesão do revestimento e fazer a ligação metal (substrato) - cerâmico (revestimento).

Relativamente à análise das curvas de carga - descarga o que tinha de ser garantido é que o quociente entre a profundidade de indentação e a espessura do revestimento não fosse superior a 1/5 para se garantir que as propriedades do revestimento não estavam a ser influenciadas pelo substrato.

O módulo de Young na medida em que o módulo de elasticidade mede a rigidez do material. Deste modo, o aumento da dureza do material vai fazer com que aumente a sua rigidez. Na série 1, os valores do Módulo de Young não apresentam um aumento crescente dos valores em função do teor de CrN. Na série 2, verifica-se a diminuição da dureza e da rigidez do material, com o aumento da velocidade de rotação dos satélites. Os módulos de elasticidade variam entre 260 e 310 GPa.

No Scratch test, na primeira série obtiveram-se valores de adesão crescentes com o aumento da percentagem de nitreto de crómio. O crómio é um elemento que vem aumentar a adesão do revestimento ao substrato. A dispersão de valores verificada na amostra 1 poderá estar relacionada com a distribuição heterogénia das camadas que também pode ser comprovada pela diferença de durezas nesta amostra. Na amostra de TiAlN verifica-se que a pista apresenta um maior número de defeitos, apesar de em qualquer das amostras a falha ser coesiva e quase mínima. Na série 2 em todas as pistas dos revestimentos não se verificou qualquer falha adesiva nem coesiva. Estes resultados provam que a adesão do revestimento é superior a 50N, logo para a aplicação em questão é a propriedade mais relevante.

Fazendo agora uma análise para a selecção de qual dos seis revestimentos será o que obterá uma melhor performance, dever-se-ia escolher o revestimento da amostra 1 da série 2. Esta escolha resulta de este revestimento ser o que comporta maior dureza e módulo de Young sem ter qualquer falha por adesão nem coesão, isto é, com uma carga de 50N este revestimento não apresenta qualquer problema de desagregação ou gripagem. No que se refere à dureza e ao módulo de Young este apresenta 27GPa e 310GPa respectivamente. O período é de 45,85 nm e a potência aplicada ao alvo de crómio é de 600W.

Após esta análise dos resultados foi executado o revestimento e submetido a ensaio de indentação deslizante, obtendo-se um valor superior a 120N.

Este passo foi elaborado pois a propriedade de maior enfoque deste produto para a aplicação em questão é a adesão.

## 6. Conclusão:

Podemos concluir que este trabalho atingiu os objectivos propostos, na medida em que foi possível otimizar o novo equipamento adquirido, bem como o processo produtivo do revestimento TiAlN-CrN.

Para além disso, foi demonstrado que este revestimento apresenta propriedades interessantes no que se refere à dureza, rigidez e adesão. Assim, para a aplicabilidade na indústria dos moldes e estampagem constata-se uma elevada confiança da empresa, no sentido de garantir a qualidade do produto aos seus clientes.

Este trabalho foi uma oportunidade de tomar conhecimento com uma área nova e de elevado carácter científico, representando um significativo avanço em termos de preparação científica e técnica.

Apesar da caracterização executada ser a suficiente para a empresa ter a noção verdadeira do desempenho do revestimento, em futuras oportunidades podem fazer-se mais ensaios, para complementar a caracterização do revestimento nomeadamente:

- Determinação da dureza por nanoindentação, possibilitando assim a determinação da tenacidade à fractura do revestimento e da tensão residual do revestimento.
- Ensaio de desgaste para se poder inferir quanto ao tempo de vida útil do revestimento em serviço.
- Resistência ao ataque químico na medida em que o revestimento pode degradar-se com o lubrificante.



## 7. Bibliografia:

[1] - Serena, Pedro A.; Correia, António; *“Nanotecnologia: el motor de la próxima revolución tecnológica”*, Apuntes de Ciencia y Tecnología, Nº9; Instituto de Ciência de Materiais de Madrid, Conselho Superior de Investigaciones Científicas, Cantoblanco, Madrid, Diciembre de 2003, pág.32-42.

[2] - [http://www.wtec.org/loyola/nano/US.Review/06\\_04.htm](http://www.wtec.org/loyola/nano/US.Review/06_04.htm); Gell, Maurice; WTEC Hyper-Librarian; Department of Metallurgy and Materials Engineering, University of Connecticut, 2006.

[3] - “Nanoscience and Nanotechnologies Science and applications”, Chapter 3, July 2004. The Royal Society and The Royal Academy of Engineering.

[4] - - [http://www.wtec.org/loyola/nano/US.Review/06\\_04.htm](http://www.wtec.org/loyola/nano/US.Review/06_04.htm)

[5] - Zhang, Sam; Fu, Yongqing; Du, Hejun Sun; Deen *“Toughening of hard nanostructural thin films: a critical review”*; Surface and Coatings Technology, Volume 198, Issues 1-3; School of Mechanical and Production Engineering, Nanyang Technological University, Singapore, 1 August 2005, Pages 2-8.

[6] - Zhang, Sam; Sun, Deen, et al, *“Recent advances of superhard nanocompositem coatings: a review”*; Surface and Coatings Technology, Volume167, Issues 2-3; School of Mechanical and Production Engineering, Nanyang Technological University, Singapore, 22 April 2003, Pages 113-119

[7] - Veprek, Stan; *“New development in superhard coatings: the superhard nanocrystalline-amorphous composites”*; Thin Solid Films, Volume 317, Issues 1-2; Institute for Chemistry of Inorganic Materials, Technical University Munich, German; 1 April 1998, Pages 449-454.

[8] - Gleiter, H., *“NANOSTRUCTURED MATERIALS: BASIC CONCEPTS AND MICROSTRUCTURE”*; *Acta Materialia*, Volume 48, Issue 1; Forschungstrum Karlsruhe, Institute of Nanotechnology, Germany, 1 January 2000, Pages 1-29

[9] - Veprek, Stan; G.J., Maritza, et al; *"Different approaches to superhard coatings and nanocomposites"*, Thin Solid Films, Volume 476, Issue 1; Chair for Chemistry of Inorganic Materials, Department of Chemistry, Technical University Munich, Germany, 1 April 2005, Pages 1-29.

[10] - Mayrhofer, H.; *"Self-organized Nanostructures in Hard Ceramic Coating"*; WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; Advanced Engineering Materials 2005, 7, No.12; Germany.

[11] - Hultman, Lars; Mitterer, Christian; "Thermal Stability of Advanced Nanostructured Wear-Resistant Coatings"; Department of physics Metallurgy and Materials Testing, University of Leoben, Austria, 2006.

[12] - <http://www.purdue.edu/REM/rs/sem.htm>

[13] - <http://mse.iastate.edu/microscopy/highschool.html>

[14] - [http://fcs.itc.it/labs/indexSEM\\_EDX.asp](http://fcs.itc.it/labs/indexSEM_EDX.asp)

[15] - <http://www.sdm.buffalo.edu/scic/auger.html>

[16] - <http://fcs.itc.it/labs/indexXPS.asp>

[17] [http://www.scienceofspectroscopy.info/edit/index.php?title=Transmission\\_Electron\\_Microscopy](http://www.scienceofspectroscopy.info/edit/index.php?title=Transmission_Electron_Microscopy)

[18] - <http://fcs.itc.it/labs/indexAFM.asp>

[19] - <http://fcs.itc.it/labs/indexPLATFORM.asp>

[20] - Antunes, J.M.; Cavaleiro, A.; Menezes, L.F.; Surface & Coatings Technology, 149 (2002) 27-35.

[21] - C.Pereira, "Comportamento Mecânico de revestimentos multicamada", Tese de Mestrado, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, 1999.

- [22] - EN 1071-3, Advanced technical ceramics - Methods of test for ceramic coating - Part3: Determination of adhesion and other mechanical failure modes by a scratch test; European Committee for Standardization, October 2000.
- [23] - Bunshah, F. *"Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings"*, 2nd Edition, William Andrew Publishing, New York, U.S.A., 1994.
- [24] - Bunshah, F.; *"Handbook of Hard Coatings"*, William Andrew Publishing, New York, U.S.A., 2001;
- [25] - Gonçalves, Alcântara; *"PVD Coatings for molds components"*; Coimbra - Portugal; Setembro 2004
- [26] - Luo, Q.; *"Tribological investigation of TiAlN and TiAlN-CrN coatings grown by combined steered -arc/unbalanced magnetron deposition"*; Vacuum 53 (1999) 123-126  
Department of Engineering Materials, University of Sheffield, UK, 1999.
- [27] - Barshilia, Harish et al; *"Deposition of Ti/CrN hard superlattices by reactive d.c. magnetron sputtering"*; Surface Engineering Division, Nacional Aerospace Laboratories; Bangalore, India.
- [28] - Munz, W.D.; *"Properties of various large-scale fabricated TiAlN- and CrN- based superlattice coatings grown by combined cathodic arc-unbalanced magnetron sputter deposition"*, Surface and Coatings Technology 125 (2000) 269-277; Surface Engineering Research Group; University of Sheffield, UK.
- [29] - Luo, Q.; *"TEM observation of wear mechanism of TiAlCrN and TiAlN/CrN coatings grown by combined steered - arc / unbalanced magnetron deposition"* Wear 225-229\_1999.74-82; Department of Engineering Materials, University of Sheffield, UK, March.
- [30] - Lembke, M.I., et al; *"Localised oxidation defects in TiAlN/CrN superlattice structured hard coatings grow by cathodic arc / unbalanced magnetron deposition on various substrate materials"*; Surface and Coatings Technology 125 (2000) 263-268.
- [31] - Espincho, Joana; *"CARACTERIZAÇÃO DE REVESTIMENTOS OBTIDOS POR PULVERIZAÇÃO TÉRMICA DA EMPRESA - TEandM, S.A."*; Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Portugal, Julho 2007.

Anexos:

Anexo 1:

Tabela A - 1: Registo dos três valores médios de cada fotografia SEM e cálculo do valor médio do período e respectivo desvio.

| SERIE 1   | L(nm) | Lm(nm) | $\Delta Lm(nm)$ | $\Delta L(nm)$ | SERIE 2   | L(nm) | Lm(nm) | $\Delta Lm(nm)$ | $\Delta L(nm)$ |
|-----------|-------|--------|-----------------|----------------|-----------|-------|--------|-----------------|----------------|
| AMOSTRA 1 | 72,00 | 67,27  | 4,733           | 2,644          | AMOSTRA 1 | 46,50 | 45,85  | 0,653           | 1,698          |
|           | 66,20 |        | 1,067           |                |           | 47,74 |        | 1,893           |                |
|           | 69,40 |        | 2,133           |                |           | 43,30 |        | 2,547           |                |
| AMOSTRA 2 | 67,93 | 60,85  | 7,080           | 4,720          | AMOSTRA 2 | 40,29 | 41,43  | 1,140           | 0,760          |
|           | 59,17 |        | 1,680           |                |           | 42,22 |        | 0,790           |                |
|           | 55,45 |        | 5,400           |                |           | 41,78 |        | 0,350           |                |
| AMOSTRA 3 | 74,00 | 71,10  | 2,897           | 4,949          | AMOSTRA 3 | 38,36 | 38,16  | 0,197           | 0,542          |
|           | 63,68 |        | 7,423           |                |           | 37,35 |        | 0,813           |                |
|           | 75,63 |        | 4,527           |                |           | 38,78 |        | 0,617           |                |

Tabela A - 2: Registo dos valores de profundidade de indentação e carga ao longo do ensaio de ultramicrodureza e respectivos valores médios, da amostra 1 - Série 2.

| <i>S2_A1_1</i> |      | <i>S2_A1_2</i> |      | <i>S2_A1_3</i> |      | <i>S2_A1_4</i> |      | <i>S2_A1_5</i> |      | Valores médios |      |
|----------------|------|----------------|------|----------------|------|----------------|------|----------------|------|----------------|------|
| h              | P    | h              | P    | h              | P    | h              | P    | h              | P    | h m            | Pm   |
| ( $\mu m$ )    | (mN) | ( $\mu m$ )    | (mN) | h ( $\mu m$ )  | (mN) | ( $\mu m$ )    | (mN) | ( $\mu m$ )    | (mN) | ( $\mu m$ )    | (mN) |
| 0              | 0,4  | 0,014          | 0,4  | 0,014          | 0,4  | 0,014          | 0,4  | 0,014          | 0,4  | 0,0112         | 0,4  |
| 0,007          | 0,63 | 0,018          | 0,63 | 0,022          | 0,63 | 0,019          | 0,63 | 0,017          | 0,63 | 0,0166         | 0,63 |
| 0,012          | 0,9  | 0,02           | 0,9  | 0,031          | 0,9  | 0,026          | 0,9  | 0,023          | 0,9  | 0,0224         | 0,9  |
| 0,018          | 1,23 | 0,024          | 1,23 | 0,039          | 1,23 | 0,031          | 1,23 | 0,026          | 1,23 | 0,0276         | 1,23 |
| 0,024          | 1,61 | 0,028          | 1,61 | 0,047          | 1,61 | 0,036          | 1,61 | 0,034          | 1,61 | 0,0338         | 1,61 |
| 0,029          | 2,03 | 0,033          | 2,03 | 0,055          | 2,03 | 0,046          | 2,03 | 0,039          | 2,03 | 0,0404         | 2,03 |
| 0,037          | 2,51 | 0,037          | 2,51 | 0,064          | 2,51 | 0,052          | 2,51 | 0,043          | 2,51 | 0,0466         | 2,51 |
| 0,045          | 3,04 | 0,042          | 3,04 | 0,071          | 3,04 | 0,061          | 3,04 | 0,046          | 3,04 | 0,0530         | 3,04 |
| 0,052          | 3,62 | 0,047          | 3,62 | 0,079          | 3,62 | 0,069          | 3,62 | 0,053          | 3,62 | 0,0600         | 3,62 |
| 0,06           | 4,25 | 0,051          | 4,25 | 0,084          | 4,25 | 0,075          | 4,25 | 0,058          | 4,25 | 0,0656         | 4,25 |
| 0,069          | 4,93 | 0,057          | 4,93 | 0,09           | 4,93 | 0,081          | 4,93 | 0,063          | 4,93 | 0,0720         | 4,93 |
| 0,08           | 5,66 | 0,063          | 5,66 | 0,097          | 5,66 | 0,089          | 5,66 | 0,069          | 5,66 | 0,0796         | 5,66 |

Influência do período nas propriedades mecânicas dos revestimentos nanoestruturados,

TiAlN-CrN, da empresa TEandM, S.A.

|       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |        |       |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|
| 0,087 | 6,44  | 0,07  | 6,44  | 0,102 | 6,44  | 0,092 | 6,44  | 0,08  | 6,44  | 0,0862 | 6,44  |
| 0,095 | 7,27  | 0,078 | 7,27  | 0,108 | 7,27  | 0,096 | 7,27  | 0,085 | 7,27  | 0,0924 | 7,27  |
| 0,102 | 8,15  | 0,084 | 8,15  | 0,115 | 8,15  | 0,1   | 8,15  | 0,095 | 8,15  | 0,0992 | 8,15  |
| 0,108 | 9,08  | 0,092 | 9,08  | 0,12  | 9,08  | 0,104 | 9,08  | 0,104 | 9,08  | 0,1056 | 9,08  |
| 0,115 | 10,07 | 0,105 | 10,07 | 0,127 | 10,07 | 0,109 | 10,07 | 0,112 | 10,07 | 0,1136 | 10,07 |
| 0,122 | 11,1  | 0,108 | 11,1  | 0,133 | 11,1  | 0,114 | 11,1  | 0,122 | 11,1  | 0,1198 | 11,1  |
| 0,133 | 12,18 | 0,111 | 12,18 | 0,139 | 12,18 | 0,119 | 12,18 | 0,132 | 12,18 | 0,1268 | 12,18 |
| 0,135 | 13,32 | 0,115 | 13,32 | 0,146 | 13,32 | 0,124 | 13,32 | 0,142 | 13,32 | 0,1324 | 13,32 |
| 0,144 | 14,5  | 0,121 | 14,5  | 0,153 | 14,5  | 0,13  | 14,5  | 0,152 | 14,5  | 0,14   | 14,5  |
| 0,152 | 15,73 | 0,125 | 15,73 | 0,16  | 15,73 | 0,134 | 15,73 | 0,162 | 15,73 | 0,1466 | 15,73 |
| 0,159 | 17,02 | 0,131 | 17,02 | 0,168 | 17,02 | 0,14  | 17,02 | 0,17  | 17,02 | 0,1536 | 17,02 |
| 0,168 | 18,35 | 0,139 | 18,35 | 0,175 | 18,35 | 0,145 | 18,35 | 0,181 | 18,35 | 0,1616 | 18,35 |
| 0,176 | 19,74 | 0,143 | 19,74 | 0,181 | 19,74 | 0,151 | 19,74 | 0,185 | 19,74 | 0,1672 | 19,74 |
| 0,183 | 21,18 | 0,151 | 21,18 | 0,189 | 21,18 | 0,155 | 21,18 | 0,192 | 21,18 | 0,174  | 21,18 |
| 0,194 | 22,66 | 0,157 | 22,66 | 0,195 | 22,66 | 0,161 | 22,66 | 0,199 | 22,66 | 0,1812 | 22,66 |
| 0,202 | 24,2  | 0,163 | 24,2  | 0,202 | 24,2  | 0,167 | 24,2  | 0,205 | 24,2  | 0,1878 | 24,2  |
| 0,21  | 25,79 | 0,169 | 25,79 | 0,209 | 25,79 | 0,172 | 25,79 | 0,212 | 25,79 | 0,1944 | 25,79 |
| 0,219 | 27,42 | 0,176 | 27,42 | 0,216 | 27,42 | 0,179 | 27,42 | 0,219 | 27,42 | 0,2018 | 27,42 |
| 0,226 | 29,11 | 0,182 | 29,11 | 0,222 | 29,11 | 0,184 | 29,11 | 0,225 | 29,11 | 0,2078 | 29,11 |
| 0,235 | 30,85 | 0,189 | 30,85 | 0,229 | 30,85 | 0,19  | 30,85 | 0,231 | 30,85 | 0,2148 | 30,85 |
| 0,242 | 32,64 | 0,196 | 32,64 | 0,235 | 32,64 | 0,197 | 32,64 | 0,238 | 32,64 | 0,2216 | 32,64 |
| 0,248 | 34,48 | 0,202 | 34,48 | 0,243 | 34,48 | 0,203 | 34,48 | 0,244 | 34,48 | 0,228  | 34,48 |
| 0,257 | 36,37 | 0,21  | 36,37 | 0,25  | 36,37 | 0,21  | 36,37 | 0,251 | 36,37 | 0,2356 | 36,37 |
| 0,263 | 38,31 | 0,219 | 38,31 | 0,257 | 38,31 | 0,216 | 38,31 | 0,258 | 38,31 | 0,2426 | 38,31 |
| 0,271 | 40,3  | 0,225 | 40,3  | 0,266 | 40,3  | 0,222 | 40,3  | 0,264 | 40,3  | 0,2496 | 40,3  |
| 0,278 | 42,34 | 0,233 | 42,34 | 0,272 | 42,34 | 0,228 | 42,34 | 0,269 | 42,34 | 0,256  | 42,34 |
| 0,285 | 44,43 | 0,239 | 44,43 | 0,279 | 44,43 | 0,233 | 44,43 | 0,275 | 44,43 | 0,2622 | 44,43 |
| 0,293 | 46,57 | 0,246 | 46,57 | 0,287 | 46,57 | 0,239 | 46,57 | 0,281 | 46,57 | 0,2692 | 46,57 |
| 0,3   | 48,77 | 0,253 | 48,77 | 0,294 | 48,77 | 0,247 | 48,77 | 0,287 | 48,77 | 0,2762 | 48,77 |
| 0,31  | 51,01 | 0,261 | 51,01 | 0,303 | 51,01 | 0,254 | 51,01 | 0,293 | 51,01 | 0,2842 | 51,01 |
| 0,314 | 53,3  | 0,269 | 53,3  | 0,31  | 53,3  | 0,261 | 53,3  | 0,301 | 53,3  | 0,291  | 53,3  |
| 0,322 | 55,65 | 0,275 | 55,65 | 0,317 | 55,65 | 0,268 | 55,65 | 0,307 | 55,65 | 0,2978 | 55,65 |
| 0,331 | 58,04 | 0,284 | 58,04 | 0,326 | 58,04 | 0,275 | 58,04 | 0,313 | 58,04 | 0,3058 | 58,04 |

Influência do período nas propriedades mecânicas dos revestimentos nanoestruturados,

TiAlN-CrN, da empresa TEandM, S.A.

|       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |        |       |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|
| 0,338 | 60,48 | 0,293 | 60,48 | 0,334 | 60,48 | 0,281 | 60,48 | 0,32  | 60,48 | 0,3132 | 60,48 |
| 0,347 | 62,98 | 0,303 | 62,98 | 0,342 | 62,98 | 0,288 | 62,98 | 0,326 | 62,98 | 0,3212 | 62,98 |
| 0,353 | 65,52 | 0,313 | 65,52 | 0,35  | 65,52 | 0,296 | 65,52 | 0,332 | 65,52 | 0,3288 | 65,52 |
| 0,361 | 68,12 | 0,332 | 68,12 | 0,359 | 68,12 | 0,304 | 68,12 | 0,339 | 68,12 | 0,339  | 68,12 |
| 0,369 | 70,77 | 0,344 | 70,77 | 0,367 | 70,77 | 0,311 | 70,77 | 0,344 | 70,77 | 0,347  | 70,77 |
| 0,377 | 73,46 | 0,354 | 73,46 | 0,376 | 73,46 | 0,319 | 73,46 | 0,351 | 73,46 | 0,3554 | 73,46 |
| 0,384 | 76,21 | 0,366 | 76,21 | 0,388 | 76,21 | 0,326 | 76,21 | 0,358 | 76,21 | 0,3644 | 76,21 |
| 0,393 | 79,01 | 0,381 | 79,01 | 0,399 | 79,01 | 0,335 | 79,01 | 0,364 | 79,01 | 0,3744 | 79,01 |
| 0,403 | 81,85 | 0,397 | 81,85 | 0,41  | 81,85 | 0,343 | 81,85 | 0,371 | 81,85 | 0,3848 | 81,85 |
| 0,411 | 84,75 | 0,41  | 84,75 | 0,421 | 84,75 | 0,352 | 84,75 | 0,377 | 84,75 | 0,3942 | 84,75 |
| 0,421 | 87,7  | 0,42  | 87,7  | 0,432 | 87,7  | 0,362 | 87,7  | 0,383 | 87,7  | 0,4036 | 87,7  |
| 0,431 | 90,7  | 0,43  | 90,7  | 0,443 | 90,7  | 0,371 | 90,7  | 0,389 | 90,7  | 0,4128 | 90,7  |
| 0,443 | 93,75 | 0,44  | 93,75 | 0,454 | 93,75 | 0,381 | 93,75 | 0,396 | 93,75 | 0,4228 | 93,75 |
| 0,464 | 96,85 | 0,451 | 96,85 | 0,476 | 96,85 | 0,393 | 96,85 | 0,403 | 96,85 | 0,4374 | 96,85 |
| 0,476 | 100   | 0,462 | 100   | 0,49  | 100   | 0,411 | 100   | 0,409 | 100   | 0,4496 | 100   |
| 0,479 | 100   | 0,464 | 100   | 0,494 | 100   | 0,418 | 100   | 0,41  | 100   | 0,453  | 100   |
| 0,479 | 100   | 0,464 | 100   | 0,495 | 100   | 0,421 | 100   | 0,41  | 100   | 0,4538 | 100   |
| 0,481 | 100   | 0,465 | 100   | 0,495 | 100   | 0,422 | 100   | 0,411 | 100   | 0,4548 | 100   |
| 0,482 | 100   | 0,465 | 100   | 0,494 | 100   | 0,421 | 100   | 0,411 | 100   | 0,4546 | 100   |
| 0,481 | 100   | 0,466 | 100   | 0,495 | 100   | 0,422 | 100   | 0,411 | 100   | 0,455  | 100   |
| 0,48  | 100   | 0,465 | 100   | 0,496 | 100   | 0,421 | 100   | 0,411 | 100   | 0,4546 | 100   |
| 0,466 | 100   | 0,463 | 100   | 0,495 | 100   | 0,421 | 100   | 0,412 | 100   | 0,4514 | 100   |
| 0,467 | 100   | 0,465 | 100   | 0,496 | 100   | 0,422 | 100   | 0,412 | 100   | 0,4524 | 100   |
| 0,467 | 100   | 0,468 | 100   | 0,496 | 100   | 0,421 | 100   | 0,411 | 100   | 0,4526 | 100   |
| 0,465 | 100   | 0,467 | 100   | 0,496 | 100   | 0,42  | 100   | 0,412 | 100   | 0,452  | 100   |
| 0,473 | 100   | 0,467 | 100   | 0,496 | 100   | 0,421 | 100   | 0,412 | 100   | 0,4538 | 100   |
| 0,47  | 100   | 0,468 | 100   | 0,496 | 100   | 0,421 | 100   | 0,412 | 100   | 0,4534 | 100   |
| 0,47  | 100   | 0,467 | 100   | 0,495 | 100   | 0,421 | 100   | 0,41  | 100   | 0,4526 | 100   |
| 0,471 | 100   | 0,467 | 100   | 0,495 | 100   | 0,421 | 100   | 0,411 | 100   | 0,453  | 100   |
| 0,471 | 100   | 0,466 | 100   | 0,495 | 100   | 0,422 | 100   | 0,411 | 100   | 0,453  | 100   |
| 0,472 | 100   | 0,466 | 100   | 0,496 | 100   | 0,42  | 100   | 0,41  | 100   | 0,4528 | 100   |
| 0,472 | 100   | 0,466 | 100   | 0,495 | 100   | 0,422 | 100   | 0,41  | 100   | 0,453  | 100   |
| 0,472 | 100   | 0,466 | 100   | 0,495 | 100   | 0,42  | 100   | 0,41  | 100   | 0,4526 | 100   |



Influência do período nas propriedades mecânicas dos revestimentos nanoestruturados,

TiAlN-CrN, da empresa TEandM, S.A.

|       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |        |       |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|
| 0,467 | 96,85 | 0,461 | 96,85 | 0,49  | 96,85 | 0,416 | 96,85 | 0,405 | 96,85 | 0,4478 | 96,85 |
| 0,462 | 93,75 | 0,455 | 93,75 | 0,485 | 93,75 | 0,41  | 93,75 | 0,4   | 93,75 | 0,4424 | 93,75 |
| 0,458 | 90,7  | 0,451 | 90,7  | 0,48  | 90,7  | 0,406 | 90,7  | 0,396 | 90,7  | 0,4382 | 90,7  |
| 0,453 | 87,7  | 0,445 | 87,7  | 0,476 | 87,7  | 0,4   | 87,7  | 0,392 | 87,7  | 0,4332 | 87,7  |
| 0,449 | 84,75 | 0,441 | 84,75 | 0,471 | 84,75 | 0,396 | 84,75 | 0,388 | 84,75 | 0,429  | 84,75 |
| 0,444 | 81,85 | 0,435 | 81,85 | 0,465 | 81,85 | 0,391 | 81,85 | 0,384 | 81,85 | 0,4238 | 81,85 |
| 0,44  | 79,01 | 0,43  | 79,01 | 0,461 | 79,01 | 0,386 | 79,01 | 0,381 | 79,01 | 0,4196 | 79,01 |
| 0,435 | 76,21 | 0,426 | 76,21 | 0,457 | 76,21 | 0,381 | 76,21 | 0,376 | 76,21 | 0,415  | 76,21 |
| 0,43  | 73,46 | 0,419 | 73,46 | 0,452 | 73,46 | 0,376 | 73,46 | 0,371 | 73,46 | 0,4096 | 73,46 |
| 0,427 | 70,77 | 0,416 | 70,77 | 0,448 | 70,77 | 0,372 | 70,77 | 0,369 | 70,77 | 0,4064 | 70,77 |
| 0,423 | 68,12 | 0,411 | 68,12 | 0,443 | 68,12 | 0,367 | 68,12 | 0,364 | 68,12 | 0,4016 | 68,12 |
| 0,418 | 65,52 | 0,407 | 65,52 | 0,438 | 65,52 | 0,363 | 65,52 | 0,359 | 65,52 | 0,397  | 65,52 |
| 0,415 | 62,98 | 0,403 | 62,98 | 0,435 | 62,98 | 0,359 | 62,98 | 0,356 | 62,98 | 0,3936 | 62,98 |
| 0,41  | 60,48 | 0,397 | 60,48 | 0,429 | 60,48 | 0,354 | 60,48 | 0,352 | 60,48 | 0,3884 | 60,48 |
| 0,406 | 58,04 | 0,393 | 58,04 | 0,426 | 58,04 | 0,35  | 58,04 | 0,348 | 58,04 | 0,3846 | 58,04 |
| 0,402 | 55,65 | 0,388 | 55,65 | 0,421 | 55,65 | 0,346 | 55,65 | 0,343 | 55,65 | 0,38   | 55,65 |
| 0,398 | 53,3  | 0,384 | 53,3  | 0,417 | 53,3  | 0,342 | 53,3  | 0,34  | 53,3  | 0,3762 | 53,3  |
| 0,395 | 51,01 | 0,38  | 51,01 | 0,412 | 51,01 | 0,339 | 51,01 | 0,336 | 51,01 | 0,3724 | 51,01 |
| 0,389 | 48,77 | 0,375 | 48,77 | 0,409 | 48,77 | 0,335 | 48,77 | 0,331 | 48,77 | 0,3678 | 48,77 |
| 0,386 | 46,57 | 0,371 | 46,57 | 0,404 | 46,57 | 0,329 | 46,57 | 0,328 | 46,57 | 0,3636 | 46,57 |
| 0,382 | 44,43 | 0,368 | 44,43 | 0,4   | 44,43 | 0,325 | 44,43 | 0,324 | 44,43 | 0,3598 | 44,43 |
| 0,378 | 42,34 | 0,363 | 42,34 | 0,396 | 42,34 | 0,321 | 42,34 | 0,32  | 42,34 | 0,3556 | 42,34 |
| 0,374 | 40,3  | 0,358 | 40,3  | 0,392 | 40,3  | 0,317 | 40,3  | 0,317 | 40,3  | 0,3516 | 40,3  |
| 0,371 | 38,31 | 0,355 | 38,31 | 0,389 | 38,31 | 0,314 | 38,31 | 0,314 | 38,31 | 0,3486 | 38,31 |
| 0,368 | 36,37 | 0,35  | 36,37 | 0,385 | 36,37 | 0,31  | 36,37 | 0,309 | 36,37 | 0,3444 | 36,37 |
| 0,362 | 34,48 | 0,346 | 34,48 | 0,381 | 34,48 | 0,306 | 34,48 | 0,305 | 34,48 | 0,34   | 34,48 |
| 0,36  | 32,64 | 0,342 | 32,64 | 0,377 | 32,64 | 0,302 | 32,64 | 0,302 | 32,64 | 0,3366 | 32,64 |
| 0,357 | 30,85 | 0,338 | 30,85 | 0,374 | 30,85 | 0,3   | 30,85 | 0,299 | 30,85 | 0,3336 | 30,85 |
| 0,351 | 29,11 | 0,334 | 29,11 | 0,369 | 29,11 | 0,295 | 29,11 | 0,296 | 29,11 | 0,329  | 29,11 |
| 0,349 | 27,42 | 0,331 | 27,42 | 0,366 | 27,42 | 0,292 | 27,42 | 0,292 | 27,42 | 0,326  | 27,42 |
| 0,345 | 25,79 | 0,326 | 25,79 | 0,362 | 25,79 | 0,288 | 25,79 | 0,288 | 25,79 | 0,3218 | 25,79 |
| 0,341 | 24,2  | 0,322 | 24,2  | 0,359 | 24,2  | 0,284 | 24,2  | 0,285 | 24,2  | 0,3182 | 24,2  |
| 0,338 | 22,66 | 0,318 | 22,66 | 0,355 | 22,66 | 0,281 | 22,66 | 0,283 | 22,66 | 0,315  | 22,66 |

Influência do período nas propriedades mecânicas dos revestimentos nanoestruturados,

TiAlN-CrN, da empresa TEandM, S.A.

|       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |        |       |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|
| 0,334 | 21,18 | 0,314 | 21,18 | 0,352 | 21,18 | 0,277 | 21,18 | 0,279 | 21,18 | 0,3112 | 21,18 |
| 0,331 | 19,74 | 0,311 | 19,74 | 0,348 | 19,74 | 0,274 | 19,74 | 0,274 | 19,74 | 0,3076 | 19,74 |
| 0,328 | 18,35 | 0,306 | 18,35 | 0,345 | 18,35 | 0,271 | 18,35 | 0,272 | 18,35 | 0,3044 | 18,35 |
| 0,324 | 17,02 | 0,303 | 17,02 | 0,342 | 17,02 | 0,268 | 17,02 | 0,267 | 17,02 | 0,3008 | 17,02 |
| 0,321 | 15,73 | 0,299 | 15,73 | 0,338 | 15,73 | 0,264 | 15,73 | 0,264 | 15,73 | 0,2972 | 15,73 |
| 0,317 | 14,5  | 0,297 | 14,5  | 0,334 | 14,5  | 0,262 | 14,5  | 0,26  | 14,5  | 0,294  | 14,5  |
| 0,315 | 13,32 | 0,292 | 13,32 | 0,331 | 13,32 | 0,257 | 13,32 | 0,255 | 13,32 | 0,29   | 13,32 |
| 0,312 | 12,18 | 0,288 | 12,18 | 0,328 | 12,18 | 0,254 | 12,18 | 0,25  | 12,18 | 0,2864 | 12,18 |
| 0,308 | 11,1  | 0,285 | 11,1  | 0,324 | 11,1  | 0,252 | 11,1  | 0,245 | 11,1  | 0,2828 | 11,1  |
| 0,305 | 10,07 | 0,281 | 10,07 | 0,321 | 10,07 | 0,248 | 10,07 | 0,241 | 10,07 | 0,2792 | 10,07 |
| 0,302 | 9,08  | 0,277 | 9,08  | 0,317 | 9,08  | 0,246 | 9,08  | 0,236 | 9,08  | 0,2756 | 9,08  |
| 0,299 | 8,15  | 0,273 | 8,15  | 0,314 | 8,15  | 0,244 | 8,15  | 0,23  | 8,15  | 0,272  | 8,15  |
| 0,296 | 7,27  | 0,27  | 7,27  | 0,311 | 7,27  | 0,24  | 7,27  | 0,226 | 7,27  | 0,2686 | 7,27  |
| 0,293 | 6,44  | 0,267 | 6,44  | 0,307 | 6,44  | 0,237 | 6,44  | 0,222 | 6,44  | 0,2652 | 6,44  |
| 0,29  | 5,66  | 0,262 | 5,66  | 0,304 | 5,66  | 0,234 | 5,66  | 0,216 | 5,66  | 0,2612 | 5,66  |
| 0,288 | 4,93  | 0,258 | 4,93  | 0,301 | 4,93  | 0,231 | 4,93  | 0,212 | 4,93  | 0,258  | 4,93  |
| 0,284 | 4,25  | 0,254 | 4,25  | 0,297 | 4,25  | 0,228 | 4,25  | 0,207 | 4,25  | 0,254  | 4,25  |
| 0,281 | 3,62  | 0,25  | 3,62  | 0,293 | 3,62  | 0,224 | 3,62  | 0,203 | 3,62  | 0,2502 | 3,62  |
| 0,278 | 3,04  | 0,245 | 3,04  | 0,287 | 3,04  | 0,221 | 3,04  | 0,198 | 3,04  | 0,2458 | 3,04  |
| 0,277 | 2,51  | 0,241 | 2,51  | 0,282 | 2,51  | 0,216 | 2,51  | 0,193 | 2,51  | 0,2418 | 2,51  |
| 0,275 | 2,03  | 0,238 | 2,03  | 0,277 | 2,03  | 0,211 | 2,03  | 0,189 | 2,03  | 0,238  | 2,03  |
| 0,271 | 1,61  | 0,235 | 1,61  | 0,271 | 1,61  | 0,205 | 1,61  | 0,185 | 1,61  | 0,2334 | 1,61  |
| 0,268 | 1,23  | 0,23  | 1,23  | 0,267 | 1,23  | 0,2   | 1,23  | 0,179 | 1,23  | 0,2288 | 1,23  |
| 0,265 | 0,9   | 0,227 | 0,9   | 0,263 | 0,9   | 0,194 | 0,9   | 0,173 | 0,9   | 0,2244 | 0,9   |
| 0,264 | 0,63  | 0,225 | 0,63  | 0,258 | 0,63  | 0,189 | 0,63  | 0,167 | 0,63  | 0,2206 | 0,63  |
| 0,26  | 0,4   | 0,223 | 0,4   | 0,254 | 0,4   | 0,184 | 0,4   | 0,164 | 0,4   | 0,217  | 0,4   |

**Tabela A - 3:** Registo dos valores das profundidades de indentação, Módulos de Elasticidade e Dureza da amostra 1 - Série 1, provenientes do tratamento de dados do ensaio de ultramicrodureza.

| Indentação | hmax  | Pmax | hf/hmax | hc   | Comp     | H (GPa) | Er (GPa) | E (GPa) |
|------------|-------|------|---------|------|----------|---------|----------|---------|
| 1          | 0,476 | 100  | 0,366   | 0,43 | 1,46E+10 | 22,62   | 298,8    | 390,9   |
| 2          | 0,515 | 100  | 0,399   | 0,46 | 1,52E+11 | 19,37   | 263,7    | 329,6   |
| 3          | 0,500 | 100  | 0,392   | 0,45 | 1,44E+11 | 19,99   | 283,4    | 363,2   |
| 4          | 0,595 | 100  | 0,483   | 0,55 | 1,45E+11 | 13,76   | 233,8    | 281,6   |
| 5          | 0,597 | 100  | 0,488   | 0,55 | 1,45E+11 | 13,52   | 231,6    | 278,2   |
| Media      | 0,537 | 100  | 0,426   | 0,49 | 1,47E+11 | 17,85   | 262,26   | 328,69  |

**Tabela A - 4:** Registo dos valores das profundidades de indentação, Módulos de Elasticidade e Dureza da amostra 2 - Série 1, provenientes do tratamento de dados do ensaio de ultramicrodureza.

| Indentação | hmax | Pmax | hf/hmax | hc    | Comp     | H (GPa) | Er (GPa) | E (GPa) |
|------------|------|------|---------|-------|----------|---------|----------|---------|
| 1          | 0,53 | 100  | 0,420   | 0,480 | 1,44E+11 | 17,69   | 267,3    | 335,6   |
| 2          | 0,50 | 100  | 0,389   | 0,448 | 1,43E+11 | 20,30   | 287,5    | 370,4   |
| 3          | 0,47 | 100  | 0,352   | 0,410 | 1,51E+11 | 24,19   | 297,6    | 388,7   |
| 4          | 0,52 | 100  | 0,410   | 0,469 | 1,45E+11 | 18,52   | 270,6    | 341,1   |
| 5          | 0,55 | 100  | 0,439   | 0,499 | 1,46E+11 | 16,38   | 253,5    | 312,8   |
| Media      | 0,51 | 100  | 0,402   | 0,462 | 1,46E+11 | 19,42   | 275,3    | 349,74  |

**Tabela A - 5:** Registo dos valores das profundidades de indentação, Módulos de Elasticidade e Dureza da amostra 3 - Série 1, provenientes do tratamento de dados do ensaio de ultramicrodureza.

| Indentação | hmax  | Pmax | hf/hmax | hc    | Comp     | H (GPa) | Er (GPa) | E (GPa) |
|------------|-------|------|---------|-------|----------|---------|----------|---------|
| 1          | 0,510 | 100  | 0,386   | 0,445 | 1,65E+11 | 20,57   | 249,7    | 306,7   |
| 2          | 0,493 | 100  | 0,372   | 0,431 | 1,62E+11 | 22,00   | 263,9    | 329,8   |
| 3          | 0,480 | 100  | 0,356   | 0,414 | 1,64E+11 | 23,72   | 270,1    | 340,3   |
| 4          | 0,451 | 100  | 0,330   | 0,388 | 1,61E+11 | 27,10   | 295,7    | 385,2   |
| 5          | 0,503 | 100  | 0,332   | 0,391 | 2,15E+10 | 26,75   | 218,2    | 257,8   |
| Media      | 0,487 | 100  | 0,355   | 0,414 | 1,73E+11 | 24,03   | 259,5    | 324,0   |

**Tabela A - 6:** Registo dos valores das profundidades de indentação, Módulos de Elasticidade e Dureza da amostra 4 - Série 1, provenientes do tratamento de dados do ensaio de ultramicrodureza.

| Indentação | hmax  | Pmax | hf/hmax | hc    | Comp     | H (GPa) | Er (GPa) | E (GPa) |
|------------|-------|------|---------|-------|----------|---------|----------|---------|
| 1          | 0,448 | 100  | 0,332   | 0,390 | 1,55E+11 | 26,82   | 305,6    | 403,2   |
| 2          | 0,476 | 100  | 0,342   | 0,401 | 1,78E+11 | 25,44   | 257,2    | 318,9   |
| 3          | 0,455 | 100  | 0,311   | 0,368 | 1,80E+10 | 30,06   | 276,6    | 351,4   |
| 4          | 0,447 | 100  | 0,307   | 0,365 | 1,82E+11 | 30,63   | 276,7    | 351,6   |
| 5          | 0,451 | 100  | 0,316   | 0,374 | 1,78E+11 | 29,10   | 275,2    | 348,9   |
| Media      | 0,455 | 100  | 0,322   | 0,380 | 1,75E+11 | 28,41   | 278,2    | 354,8   |

**Tabela A - 7:** Registo dos valores das profundidades de indentação, Módulos de Elasticidade e Dureza da amostra 1 - Série 2, provenientes do tratamento de dados do ensaio de ultramicrodureza.

| Indentação | hmax  | Pmax | hf/hmax | hc    | Comp     | H (GPa) | Er (GPa) | E (GPa) |
|------------|-------|------|---------|-------|----------|---------|----------|---------|
| 1          | 0,482 | 100  | 0,361   | 0,420 | 1,47E+11 | 23,12   | 298,9    | 391     |
| 2          | 0,468 | 100  | 0,343   | 0,401 | 1,64E-03 | 25,35   | 279,8    | 356,9   |
| 3          | 0,496 | 100  | 0,378   | 0,437 | 1,55E+10 | 24,32   | 271,8    | 343,3   |
| 3          | 0,422 | 100  | 0,296   | 0,353 | 1,65E+11 | 32,75   | 315,7    | 422,4   |
| 5          | 0,412 | 100  | 0,311   | 0,369 | 1,31E+11 | 29,97   | 384,1    | 566,3   |
| Media      | 0,463 | 100  | 0,344   | 0,396 | 1,52E+11 | 27,10   | 310,1    | 416,0   |

**Tabela A - 8:** Registo dos valores das profundidades de indentação, Módulos de Elasticidade e Dureza da amostra 2 - Série 2, provenientes do tratamento de dados do ensaio de ultramicrodureza.

| Indentação | hmax  | Pmax | hf/hmax | hc    | Comp     | H (GPa) | Er (GPa) | E (GPa) |
|------------|-------|------|---------|-------|----------|---------|----------|---------|
| 1          | 0,494 | 100  | 0,387   | 0,447 | 1,42E+11 | 20,46   | 291,9    | 378,4   |
| 2          | 0,465 | 100  | 0,360   | 0,419 | 1,40E+11 | 23,3    | 315,3    | 421,6   |
| 3          | 0,464 | 100  | 0,360   | 0,420 | 1,33E+11 | 23,22   | 332,8    | 455,8   |
| 4          | 0,480 | 100  | 0,371   | 0,430 | 1,44E+11 | 22,02   | 297,8    | 388,9   |
| 5          | 0,527 | 100  | 0,411   | 0,471 | 1,52E+11 | 18,39   | 257,9    | 320,1   |
| Media      | 0,486 | 100  | 0,378   | 0,437 | 1,42E+11 | 21,48   | 299,16   | 393,0   |

**Tabela A - 9:** Registo dos valores das profundidades de indentação, Módulos de Elasticidade e Dureza da amostra 3 - Série 2, provenientes do tratamento de dados do ensaio de ultramicrodureza.

| Indentação | hmax | Pmax | hf/hmax | hc    | Comp      | H (GPa) | Er (GPa) | E (GPa) |
|------------|------|------|---------|-------|-----------|---------|----------|---------|
| 1          | 0,50 | 100  | 0,388   | 0,448 | 1,53E+11  | 20,38   | 270,2    | 340,5   |
| 2          | 0,51 | 100  | 0,399   | 0,459 | 1,49E+11  | 19,40   | 269,9    | 340,0   |
| 3          | 0,51 | 100  | 0,385   | 0,444 | 1,59E+11  | 20,68   | 260,4    | 324,2   |
| 4          | 0,49 | 100  | 0,376   | 0,435 | 1,52E+11  | 21,61   | 278,6    | 354,9   |
| 5          | 0,51 | 100  | 0,401   | 0,460 | 1,49E+11  | 19,25   | 268,9    | 338,3   |
| Media      | 0,51 | 100  | 0,390   | 0,449 | 1,52 E+11 | 20,26   | 269,6    | 339,6   |