Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

Revestimentos PVD mono e multicamada para moldes utilizados na injecção de plásticos reforçados

Rui Pedro Cardoso da Silva Martinho

Mestre em Engenharia Mecânica

Dissertação submetida para a obtenção do grau de doutor

em

Engenharia Mecânica

Dissertação realizada sob a supervisão de:

Professor António Paulo Monteiro Baptista

Departamento de Engenharia Mecânica e Gestão Industrial

Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

e

Prof. Doutor Francisco José Gomes da Silva

Departamento de Engenharia Mecânica

Instituto Superior de Engenharia do Instituto Politécnico do Porto

Porto, Outubro 2009

Resumo

As tecnologias de produção de revestimentos têm sofrido um forte desenvolvimento para responder às necessidades da indústria, nomeadamente no que respeita às ferramentas de corte. Há, no entanto, outro tipo de ferramentas, como moldes e matrizes, onde a indústria portuguesa ocupa uma posição de referência a nível mundial, que poderia beneficiar bastante destas tecnologias e no qual a utilização de revestimentos é ainda incipiente. Este facto prende-se com razões diversas, tais como (i) as dimensões das ferramentas, que implicam o uso de reactores maiores e dificultam a obtenção de características uniformes dos revestimentos, (ii) o desconhecimento das possibilidades abertas pelo uso de revestimentos nos moldes e (iii) a falta de investigação dirigida especificamente ao tipo de solicitações presente na injecção de polímeros e/ou de metais.

Atendendo às condicionantes acima referidas e ao custo geral dos moldes para a injecção de plásticos reforçados, justifica-se desenvolver trabalho científico que vise estudar quais os revestimentos que melhor se adequam às condições de trabalho desses moldes, minimizando o desgaste e aumentando a vida útil das superfícies.

Neste trabalho, foram considerados seis revestimentos distintos, mono e multicamada, com materiais, espessuras e estruturas diferentes. Assumindo que os mecanismos de desgaste que ocorrem são significativamente diferentes, foram efectuados ensaios laboratoriais de desgaste por micro-abrasão, assim como ensaios em condições reais de trabalho. No entanto, dado o custo associado às técnicas de revestimento e ao próprio molde, e à necessidade de ensaiar várias soluções, não se procedeu ao tratamento integral das cavidades moldantes. Foram projectadas amostras, a inserir no canal de injecção de um molde seleccionado, em zonas fortemente solicitadas, de modo a obter informações relevantes, sobre os mecanismos de desgaste presentes nestas situações reais, bem como sobre os efeitos das soluções encontradas.

No sentido de se obterem dados em intervalos de tempo relativamente curtos foi necessário optar pelas situações reconhecidas na indústria como mais deletérias para o molde. Assim a opção recaiu sobre moldes usados no fabrico de peças para a construção automóvel, envolvendo a injecção de plásticos reforçados com fibras curtas.

Um dos aspectos mais importantes deste trabalho relaciona-se com a análise do desgaste e dos eventuais mecanismos de falha, observados nas amostras ensaiadas em laboratório e, principalmente, em situações reais.

Abstract

Coatings production technologies have been strongly developed in the last decades in order to answer to the industrial needs, namely in cutting tools field. There is, however, other type of tools, as moulds and dies, where the Portuguese industry has a very good reputation worldwide, that could benefit enough with these technologies and in which the use of coatings is still incipient. This fact is related with several reasons, such as (i) tools dimension, that involve the use of larger reactors and they hinder to obtaining coatings with uniform characteristics, (ii) the lack of knowledge in the coatings technology and its application in moulds industry and (iii) the lack of investigation specifically driven in order to solve the injection problems.

Taking into account the above referred aspects and moulds cost, it is necessary to developed scientific work in order to find appropriate coating systems for this type of applications, reducing wear rates and increasing surfaces lifetime.

In this work, six different coatings were studied, in mono and multilayered systems, with different materials, thicknesses and structures. Assuming that the wear mechanisms involved are significantly different, micro-abrasion laboratorial wear tests were carried out and tests in industrial components were made. However, because of the high cost associated to the coatings techniques and to the mould, and the need to test several solutions, the integral treatment of moulds cavities was not carried on. Samples were manufactured, to insert in the injection channel of the selected mould, in strongly stressed areas, in order to obtain relevant information about the wear mechanisms present in these real situations, as well as on the effects of the tested solutions.

To obtain results in relatively short time, it was necessary to choose situations recognized in the industry as more harmful for the mould. So, the option forced the use of automobile manufacture moulds, involving the injection of plastics reinforced with short fibers.

One of the most important aspects of this work is related with the wear analysis and eventual failure mechanisms, observed in the samples tested at laboratory and, mainly, in real situations.

Résumé

Les technologies de production de revêtements ont été fortement développées dans les dernières décennies afin de répondre aux besoins industriels, à savoir dans le champ des outils de coupe. Cependant, il y a d'autre type d'outils, comme les moules et matrices, où l'industrie Portugaise a une réputation mondial très bonne, qui pourrait bénéficier d'avantage de ces technologies et dans lequel l'usage de revêtements est encore naissant. Ce fait est relié à plusieurs raisons, telles que (i) la dimension des outils qui implique l'utilisation de réacteurs plus grands ce qui entrave l'obtention de couches avec des caractéristiques constantes, (ii) le manque de connaissance dans la technologie des revêtements et son application dans industrie des moules et (iii) le manque de recherches spécifiquement conduites afin de résoudre les problèmes d'injection de plastics et de métaux.

En considérant les aspects reportés au-dessus et le coût des moule pour l'injection de plastiques renforcés, il s'avère nécessaire le développement de travaille scientifique afin de trouver des systèmes de revêtements appropriés pour ce type d'applications, a fin de réduire l'usure et d'augmenter la vie utile des surfaces.

Dans ce travail, on a étudié six revêtements différents, dans les systèmes mono et multicouche, avec des matériaux, des épaisseurs et des structures différents. En assument que les mécanismes d'usure impliqués sont considérablement différents, on a effectué des essais de micro-abrasion en laboratoire et aussi des essais sur des composants industriels. Cependant, à cause du haut coût associé aux techniques de revêtements et aux moules, et aussi au besoin de tester plusieurs solutions, le traitement intégral des cavités des moules n'a pas été effectué. On a fabriqué des échantillons, pour insérer dans le canal d'injection du moule sélectionné, dans des régions fortement sollicitées, afin d'obtenir des informations pertinentes au sujet des mécanismes d'usure présents dans ces situations réelles, aussi bien que sur les effets des solutions essayées.

Pour obtenir des résultats dans des intervalles de temps relativement courts, il était nécessaire de choisir des situations reconnues dans l'industrie comme les plus délétères pour le moule. Ainsi, l'option est retombée aux moules utilisés dans l'industrie automobile, en impliquant l'injection de plastiques renforcés avec des fibres courtes.

Un des aspects les plus importants de ce travail est relié à l'analyse de l'usure et des mécanismes de faille éventuels, observés sur les échantillons testés au laboratoire et, principalement, en situations réelles.

Agradecimentos

Desejo expressar os meus sinceros agradecimentos a todos aqueles que contribuíram para a realização deste trabalho.

- Ao Professor António Paulo Monteiro Baptista, professor associado com agregação do Departamento de Engenharia Mecânica (DEMec) da FEUP, por ter acedido a ser meu orientador, pelo contacto que estabeleceu com outras instituições que participaram neste trabalho, pelos seus preciosos ensinamentos e sugestões, pelo rigor com que efectuou a revisão final desta tese, pela disponibilidade, apoio e interesse manifestados e pela compreensão demonstrada relativamente às condições em que este trabalho foi desenvolvido.

- Ao Prof. Doutor Francisco José Gomes da Silva, professor adjunto do Departamento de Engenharia Mecânica do ISEP, por ter acedido a ser meu co-orientador, pelo incentivo que sempre me deu para a realização deste doutoramento, pelo contacto efectuado com o F. Ramada e o CENFIM com vista à compra e maquinação das amostras utilizadas, pelo acompanhamento de todos os ensaios efectuados no CEMUP e no DEM.UC, pelos seus preciosos ensinamentos e sugestões, pela forma dedicada e rigorosa com que efectuou as várias revisões desta tese, pela amizade, disponibilidade, e interesse manifestados.

- Ao Eng.º Ricardo Alexandre, responsável pelo Departamento de D+i da empresa TEandM, por ter acedido a colaborar na parte experimental deste trabalho através da realização dos revestimentos, pela sua disponibilidade, pela revisão efectuada, pelos seus preciosos e indispensáveis ensinamentos e sugestões relativamente à caracterização dos revestimentos e à análise dos resultados obtidos nos ensaios laboratoriais e em ambiente industrial.

- Ao Eng.º Fernando Ferreirinha, director industrial da PLASTAZE - empresa do Grupo SIMOLDES, por ter acedido a colaborar na parte experimental deste trabalho através da realização dos ensaios em ambiente industrial.

- Ao Eng.º Luís Carvalho, responsável pelo Departamento Técnico da empresa PLASTAZE, pela sua colaboração e acompanhamento dos ensaios de moldação por injecção e pela compreensão relativamente às minhas frequentes solicitações.

- Ao Doutor Carlos Sá, director do Centro de Materiais da Universidade do Porto (CEMUP), pela sua colaboração na utilização do software para determinação da área de desgaste.

- Ao Dr. Rui Rocha, operador do microscópio electrónico de varrimento (SEM/EDS) e do microscópio de força atómica (AFM) do CEMUP, pela sua excelente colaboração na obtenção das imagens, assim como na análise e interpretação dos resultados obtidos.

- Ao Professor Albano Cavaleiro, professor catedrático do Departamento de Engenharia Mecânica da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, pela sua disponibilidade, pelos seus ensinamentos e por ter facultado a utilização dos equipamentos utilizados nos testes de

ultramicrodureza e de análise da composição química dos revestimentos, efectuados na parte experimental deste trabalho.

- À Professora Teresa Vieira, professor catedrático do Departamento de Engenharia Mecânica da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, por ter facultado a utilização do equipamento utilizado nos testes de adesão, efectuados na parte experimental deste trabalho.

- Ao Prof. Doutor José Manuel Castanho, professor auxiliar do Departamento de Engenharia Mecânica da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, pelo acompanhamento dos ensaios de adesão realizados, pela sua disponibilidade, pelos artigos que me facultou e pela preciosa colaboração na interpretação dos resultados obtidos.

- Ao Doutor Manuel Evaristo, bolseiro da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, pela sua colaboração nos ensaios de ultramicrodureza e nanoindentação.

- Ao Prof. Doutor João Carlos Oliveira, professor auxiliar convidado da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, pela sua colaboração nos ensaios efectuados na microsonda, com vista à determinação da composição química das amostras.

- À Prof. Doutora Maria José Vaz Marques, professor auxiliar convidado da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (FEUP), pelo trabalho desenvolvido na realização dos ensaios de difracção de raios-X com vista à determinação das fases, efectuados aos revestimentos na parte experimental deste trabalho.

- Ao Eng.º António Luís, director do núcleo de Ermesinde do CENFIM, por ter acedido a colaborar neste trabalho e ao Sr. Joaquim Rocha, operador da fresadora CNC, pela sua colaboração na maquinação das amostras utilizadas na parte experimental deste trabalho.

- À mestre Maria de Fátima Andrade, técnica superior de laboratório do ISEP, pela colaboração na preparação metalográfica das amostras, com vista à observação por microscopia electrónica de varrimento.

- Ao director da ESEIG (Escola Superior de Estudos Industriais e de Gestão), Prof. Doutor Abel Andrade, por ter estabelecido o protocolo com a FEUP, com vista à redução do valor da propina, e por me ter facultado a utilização de algum equipamento laboratorial.

- À Eng.ª Rafaela Casais, docente da ESEIG e membro da comissão extraordinária de supervisão, acompanhamento e desenvolvimento do curso de Engenharia Mecânica, pela compreensão em relação à minha frequente falta de colaboração, como membro da mesma comissão, na fase final deste trabalho.

- À minha família, amigos e colegas de trabalho, pelo interesse e apoio manifestados.

- À minha mulher, Ana Paula e aos meus filhos, pela compreensão em relação à minha ausência, durante a realização deste trabalho.

Índice geral

RESUMO ..... **I**

ABSTRACT ..... **III**

RESUME ..... **V**

AGRADECIMENTOS ..... **VII**

ÍNDICE GERAL ..... **IX**

ÍNDICE DE FIGURAS E TABELAS ..... **XIII**

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS ..... **XXII**

1 INTRODUÇÃO **1**

1.1 Enquadramento 1

1.2 Objectivos 1

1.3 Metodologia 2

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA **3**

2.1 Estado da arte 3

2.2 Moldação por injecção de plásticos 5

2.2.1 INTRODUÇÃO 5

2.2.2 PROCESSO DE MOLDAÇÃO POR INJECÇÃO DE PLÁSTICOS 5

2.2.3 MÁQUINA DE INJECÇÃO DE PLÁSTICOS 6

2.2.4 MOLDE DE INJECÇÃO DE PLÁSTICOS 7

2.3 Materiais poliméricos 9

2.3.1 INTRODUÇÃO 9

2.3.2 POLIPROPILENO 10

2.3.3 FIBRAS DE VIDRO 11

2.3.4 COMPÓSITOS DE MATRIZ POLIMÉRICA 11

2.3.4.1 Processo de obtenção do granulado compósito 13

2.3.4.2 Efeito das fibras de vidro nas propriedades dos GFRP 13

2.3.4.3 Comprimento crítico de uma fibra 14

2.4 Desgaste em moldes de injecção de plásticos 16

2.4.1 MECANISMOS DE DESGASTE NOS MOLDES DE INJECÇÃO DE PLÁSTICOS 16

2.4.2 TÉCNICAS DE MELHORIA DA RESISTÊNCIA AO DESGASTE DE MOLDES 19

2.5 Revestimentos 26

2.5.1 INTRODUÇÃO 26

2.5.2 MATERIAIS USADOS NOS REVESTIMENTOS 26

2.5.3 REVESTIMENTOS MULTICAMADA 27

2.5.4 VANTAGENS DOS REVESTIMENTOS 27

2.5.5 TÉCNICAS DE DEPOSIÇÃO: O PROCESSO PVD 28

2.5.5.1 Evaporação no vácuo 29

2.5.5.2 Deposição iónica 30

2.5.5.3 Projecção Catódica (*Sputtering*) 30

2.6 Técnicas de análise e de caracterização de revestimentos 34

2.6.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE VARRIMENTO (SEM) 34

2.6.2 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÓMICA (AFM) 34

2.6.3 DIFRACÇÃO DE RAIOS-X (XRD) 35

2.6.4 MICROANÁLISE POR SONDA ELECTRÓNICA (EPMA) 36

2.7 Métodos de avaliação das propriedades mecânicas e tribológicas de revestimentos 37

2.7.1 MÉTODOS DE AVALIAÇÃO DA ADESÃO 37

2.7.2 MÉTODOS DE AVALIAÇÃO DA DUREZA E DO MÓDULO DE ELASTICIDADE 38

2.7.2.1 Avaliação da dureza 41

2.7.2.2 Avaliação do módulo de elasticidade 42

2.7.3 MÉTODOS DE AVALIAÇÃO DO DESGASTE 43

2.7.3.1 Mecanismos de desgaste 46

3 TRABALHO EXPERIMENTAL 51

3.1 Introdução 51

3.1.1 METODOLOGIA DO TRABALHO EXPERIMENTAL 51

3.1.2 ESTRUTURA 54

3.2 Equipamento utilizado 55

3.2.1 EQUIPAMENTO DE MOLDAÇÃO POR INJECÇÃO DE PLÁSTICOS 55

3.2.2 EQUIPAMENTO DE DEPOSIÇÃO PVD 56

3.2.3 MICROSCÓPIO ELECTRÓNICO DE VARRIMENTO (SEM / EDS) 56

3.2.4 MICROSCÓPIO ÓPTICO 56
3.2.5 MICROSCÓPIO DE FORÇA ATÓMICA (AFM) 57
3.2.6 EQUIPAMENTO DE ANÁLISE DA ESTRUTURA DOS FILMES 58
3.2.7 EQUIPAMENTO DE ANÁLISE DE ADESÃO ENTRE O REVESTIMENTO E O SUBSTRATO 58
3.2.8 EQUIPAMENTO DE ANÁLISE DE DUREZA E MÓDULO DE ELASTICIDADE 59
3.2.9 RUGOSÍMETRO 60
3.2.10 MICROSONDA ELECTRÓNICA 60
3.2.11 EQUIPAMENTO DE ANÁLISE DE MICRO-ABRASÃO 61

3.3 Meios experimentais utilizados 63
3.3.1 MOLDE DE INJECÇÃO DE PLÁSTICOS 63
3.3.2 AMOSTRAS (INSERTOS E PROVETES): ASPECTOS GEOMÉTRICOS 64
3.3.3 MATERIAL PLÁSTICO INJECTADO 65

3.4 Caracterização dos substratos e dos revestimentos 67
3.4.1 SELECÇÃO E PREPARAÇÃO DOS SUBSTRATOS 67
3.4.2 CARACTERIZAÇÃO DA MORFOLOGIA DA SUPERFÍCIE DOS SUBSTRATOS 67
3.4.3 MEDIÇÃO DA RUGOSIDADE DA SUPERFÍCIE DOS SUBSTRATOS 68
3.4.4 SELECÇÃO E PROCESSO DE DEPOSIÇÃO DOS REVESTIMENTOS 69
3.4.5 CARACTERIZAÇÃO DA MORFOLOGIA DOS REVESTIMENTOS 71
3.4.6 DETERMINAÇÃO DAS FASES DOS FILMES DEPOSITADOS 76
3.4.7 DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS FILMES 77
3.4.8 MEDIÇÃO DA RUGOSIDADE DA SUPERFÍCIE DE TRABALHO DAS AMOSTRAS 78
3.4.9 MEDIÇÃO DA ESPESSURA DOS REVESTIMENTOS 80
3.4.10 MEDIÇÃO DA DUREZA E DO MÓDULO DE ELASTICIDADE DOS REVESTIMENTOS 83
3.4.11 CARACTERIZAÇÃO DA ADESÃO DOS REVESTIMENTOS AOS SUBSTRATOS 91
3.4.12 CARACTERIZAÇÃO DO DESGASTE DOS REVESTIMENTOS POR MICRO-ABRASÃO 99
3.4.12.1 Volume de material removido e coeficiente de desgaste 101
3.4.12.2 Coeficiente de desgaste *vs* microdureza 107
3.4.12.3 Mecanismos de desgaste 109

3.5 Ensaios realizados em ambiente industrial 114
3.5.1 PROCESSO DE MOLDAÇÃO POR INJECÇÃO 114
3.5.2 DESGASTE VERIFICADO NO MOLDE 115
3.5.3 PRIMEIRA FASE DOS ENSAIOS 116
3.5.4 SEGUNDA FASE DE ENSAIOS 118
3.5.5 TERCEIRA FASE DE ENSAIOS 121
3.5.6 AVALIAÇÃO DO DESGASTE 122

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS E PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS.....125

4.1 Considerações finais 125

4.2 Propostas para trabalhos futuros 130

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 131

ANEXOS 145

Índice de figuras e tabelas

Figuras

Figura 2-1 Representação esquemática de uma máquina de injecção de plásticos (www.pennplastics.com)..... 6

Figura 2-2 Componentes de um molde de injecção de plásticos (www.pennplastics.com)..... 7

Figura 2-3 a) Representação esquemática do canal de entrada, canais de alimentação e gitos ou ataque de um molde de quatro peças (www.dmeuniversity.net) e b) sistema de extracção de um molde de injecção (www.pennplastics.com)..... 8

Figura 2-4 Processo de transformação da cadeia polimérica do polipropileno (C_3H_6) 10

Figura 2-5 Imagens SEM da superfície de um aço IMPAX (AISI P20 modificado), onde se pode observar a) desgaste abrasivo e b) marcas devidas ao impacto das fibras, verificado na moldação por injecção de PP reforçado com 40% de fibras de vidro curtas, após 4500 ciclos (adaptado de Bergstrom et al. 2001) 18

Figura 2-6 Relação entre a rugosidade da bucha e a força de extracção na moldação por injecção de polipropileno (PP) (adaptado de Sasaki et al. 2000) 21

Figura 2-7 Força de extracção na moldação por injecção de polipropileno para vários tipos de revestimentos (adaptado de Sasaki et al. 2000)..... 22

Figura 2-8 Representação esquemática do processo de revestimento por evaporação no vácuo 29

Figura 2-9 Representação esquemática do efeito magnetron 31

Figura 2-10 Representação esquemática do processo de deposição por sputtering reactivo..... 32

Figura 2-11 Representação esquemática da influência da temperatura do substrato e da pressão do gás na microestrutura do revestimento metálico, depositado por projecção catódica. T / Tf representa a relação entre a temperatura de deposição (K) e a temperatura de fusão do material a depositar (K) (Holmberg e Matthews 1994) 32

Figura 2-12 Morfologia encontrada em filmes depositados em fase vapor: a)”pelo de carpete”, b) ”dente de coelho”, c) “policristalinos” (Ribeiro 2006)..... 33

Figura 2-13 Representação esquemática do princípio do processo de difracção de raios-X..... 35

Figura 2-14 Curvas de carga / deslocamento em materiais a) totalmente plásticos, b) elasto-plásticos e c) totalmente elásticos 38

Figura 2-15 Representação esquemática e simplificada de um sistema de indentação dinâmica..... 39

Figura 2-16 Representação esquemática de um gráfico carga-deslocamento obtida num ensaio de nanoindentação 40

Figura 2-17 Representação esquemática do mecanismo envolvido no processo de nanoindentação: (adaptado de Fischer-Cripps 2006)..... 41

Figura 2-18 Representação esquemática do processo de micro-abrasão de esfera rotativa 44

Figura 2-19 Representação esquemática da geometria das crateras de desgaste formadas num processo de micro-abrasão efectuadas por uma esfera de raio R num a) material não revestido e b) material revestido (adaptado de Kusano et al. 2004)..... 44

Figura 2-20 Imagem SEM da superfície de uma esfera usada num ensaio de micro-abrasão por esfera rotativa com partículas de SiC F 1200 aderidas à superfície (Acker e Vercammen 2004) 47

Figura 3-1 Fluxograma relativo ao trabalho experimental..... 53

Figura 3-2 Aspecto da máquina de injecção de plásticos de marca KRAUSS MAFFEI modelo KM500, existente na empresa PLASTAZE 55

Figura 3-3 Aspecto do microscópio electrónico de varrimento ambiental, de alta resolução com um sistema acoplado de microanálise por raios X 56

Figura 3-4 a) Aspecto do microscópio de força atómica utilizado e b) Representação esquemática do princípio de funcionamento do processo de microscopia de força atómica 57

Figura 3-5 Aspecto do equipamento de indentação deslizante (Scratch Test)..... 58

Figura 3-6 Representação esquemática do princípio de funcionamento do processo de indentação deslizante (*Scratch Test*)..... 59

Figura 3-7 Aspecto geral do equipamento de ultramicroindentação utilizado para a determinação da dureza e do módulo de Young..... 59

Figura 3-8 Aspecto geral da microsonda utilizada para a determinação da composição química dos filmes 60

Figura 3-9 a) Aspecto geral do tribómetro de esfera rotativa PLINT TE66 Micro-Scale Abrasion Tester e b) pormenor A 61

Figura 3-10 a) Imagem do meio-molde ”macho” utilizado nos ensaios, com o sistema de arrefecimento montado e b) Produto acabado em PP reforçado com fibras de vidro 63

Figura 3-11 Aspecto da zona central do molde onde se podem observar as cavidades para colocação dos insertos metálicos amovíveis, o canal de entrada do plástico e o sentido do fluxo polimérico 64

Figura 3-12 Imagem de a) um inserto e de b) um provete 65

Figura 3-13 Imagem SEM do compósito PPGF30 utilizado nos ensaios 66

Figura 3-14 Imagem SEM da morfologia da superfície do substrato (provete não revestido) (x1000) 67

Figura 3-15 Imagem AFM da morfologia da superfície do substrato (amostra não revestida) 68

Figura 3-16 Imagem AFM da textura da superfície de trabalho do substrato (provete não revestido) 68

Figura 3-17 Sequência do processo de fractura de um provete para observação da morfologia sob vários ângulos 71

Figura 3-18 a) Imagem resultante da observação morfológica e tipologia de crescimento do filme da amostra 103 e b) imagem da superfície da amostra 101, evidenciando a existência de aglomerados 71

Figura 3-19 Imagens resultantes da observação morfológica e tipologia de crescimentos de um filme de TiAlN, correspondente à amostra 100 73

Figura 3-20 a) Imagem resultante da observação morfológica da superfície do filme de CrN/TiAlCrSiN com partículas distribuídas aleatoriamente e b) imagem ampliada de uma dessas partículas 74

Figura 3-21 Imagem resultante da observação morfológica e tipologia de crescimento de um filme de CrN/CrCN/DLC, correspondentes à amostra 102 74

Figura 3-22 Imagem resultante da observação morfológica e tipologia de crescimento de um filme de TiAlSiN, correspondentes à amostra 103 75

Figura 3-23 a) Imagem resultante da observação morfológica da superfície do filme de TiAlCrN e b) imagem ampliada 50000x de uma partícula / agregado 75

Figura 3-24 a) Imagem resultante da observação morfológica da superfície do filme de TiB_2 e b) imagem ampliada de uma dessas partículas 76

Figura 3-25 Espectro XRD do filme CrN/CrCN/DLC depositado sobre um substrato de aço AISI P20 77

Figura 3-26 Espectro XRD do filme TiB_2 depositado sobre um substrato de aço AISI P20 77

Figura 3-27 Representação tridimensional da superfície de trabalho da amostra 100, efectuada por microscopia de força atómica, a partir de uma área de 10 x 10 μm 78

Figura 3-28 Representação tridimensional da superfície de trabalho da amostra 100, efectuada por microscopia de força atómica a partir de uma área de 50 x 50 μm 79

Figura 3-29 Representação esquemática de uma amostra montada em resina 80

Figura 3-30 Vista em corte dos filmes a) 102 (CrN/CrCN/DLC) e b) 107 (TiB_2), onde é possível observar a regularidade da espessura assim como a forma como a topografia do substrato é seguida na íntegra pelo filme depositado 81

Figura 3-31 a) Vista em corte do filme da amostra 101 (CrN/TiAlCrSiN) onde é possível observar a existência de duas zonas com diferente composição química e b) vista da zona assinalada, onde é possível observar a nanoestrutura 81

Figura 3-32 Espectros relativos às zonas Z1 e Z2 da Figura 3-31 82

Figura 3-33 Vista em corte dos filmes 102 (CrN/CrCN/DLC), onde é possível observar a) a existência de três camadas e b) a nanoestrutura com um período de 52.7 nm..... 82

Figura 3-34 Resultados obtidos no ensaio de nanoindentação de uma das duas áreas avaliadas 85

Figura 3-35 Rácio H/E_r vs Dureza (H)..... 87

Figura 3-36 Curvas 'carga – descarga' relativas às amostras 101 (CrN/TiAlCrSiN) e 107 (TiB_2)..... 87

Figura 3-37 Curva 'carga-descarga' relativas à amostra 100 (TiAlN) 88

Figura 3-38 Curva 'carga – descarga' relativas às amostras 100 (TiAlN) e 103 (TiAlSiN) 88

Figura 3-39 Relação H^3/E_r^2 em função da dureza (H) das amostras medidas com cargas de 50 mN (100, 101, 103 e 107), 10 mN (106) e 1.5 mN (102)..... 89

Figura 3-40 Dureza em função do módulo de elasticidade reduzido para as amostras estudadas..... 90

Figura 3-41 Pormenor de uma amostra montada no suporte do equipamento de indentação deslizante 91

Figura 3-42 Diagrama esquemático da orientação dos ensaios de adesão em cada amostra..... 91

Figura 3-43 Gráfico ordenado de forma crescente, correspondente aos valores da carga crítica L_{c1} e L_{c2} relativos aos testes de adesão efectuados 93

Figura 3-44 Relação entre a dureza (H) e a carga crítica (L_c) das amostras ensaiadas, ordenado por ordem crescente de carga crítica 94

Figura 3-45 Relação entre a carga crítica (L_c) e a rácio H/E_r das amostras ensaiadas, ordenado por ordem crescente de H/E_r 95

Figura 3-46 Relação entre os rácios H/E_r e H^3/E_r^2 das amostras ensaiadas 95

Figura 3-47 Imagem representativa de uma falha coesiva do tipo fissuração por deformação de proa "*conformal cracking*", verificada nas amostras 100 na direcção longitudinal, ou seja, segundo os sulcos de rectificação 96

Figura 3-48 Imagem dos dois tipos de falha adesiva: 1) lamelação lateral "*lateral chipping*" e 2) delaminação do revestimento no interior do canal de indentação, verificados na amostra 100 nas direcções longitudinal e transversal 96

Figura 3-49 Imagem representativa de uma falha adesiva "delaminação do revestimento no interior do canal de indentação", verificada no provete 106 nas direcções a) longitudinal e b) transversal, relativamente à direcção de rectificação 97

Figura 3-50 Imagem de uma falha coesiva por fissuração lateral "*lateral cracking*", verificada no provete 101 nas direcções a) longitudinal e b) transversal, relativamente à direcção de rectificação 97

Figura 3-51 Imagem representativa de uma falha coesiva fissuração por deformação de proa "*conformal cracking*", verificada nas amostras 103 na direcção longitudinal, relativamente à direcção de rectificação 98

Figura 3-52 Imagem representativa da a) falha coesiva fissuração por deformação de proa "*conformal cracking*", verificada na amostra 107 e b) falha adesiva delaminação do revestimento no interior do canal de indentação na mesma amostra, na direcção longitudinal, relativamente à direcção de rectificação 98

Figura 3-53 Imagem de uma falha adesiva Lamelação lateral "lateral chipping", verificada no provete 102 nas direcções a) longitudinal e b) transversal, relativamente à direcção de rectificação 99

Figura 3-54 Imagem SEM de uma amostra do abrasivo de SiC F 1200 utilizado nos ensaios de micro-abrasão 100

Figura 3-55 Diagrama esquemático da localização das crateras de desgaste após os ensaios de micro abrasão em cada amostra 100

Figura 3-56 Representação esquemática da geometria das crateras de desgaste formadas num processo de micro-abrasão efectuadas por uma esfera de raio R num substrato revestido (adaptado de Kusano et al. 2004) 101

Figura 3-57 Volume total de material removido das amostras utilizadas 103

Figura 3-58 Volume de material removido do substrato (V_s) e do filme (V_c) em função do nº de ciclos 104

Figura 3-59 Curvas SN/V_c em função de V_s/V_c para determinação dos coeficientes de desgaste dos substratos e dos filmes das seis amostras ensaiadas 105

Figura 3-60 Resistência ao desgaste do substrato e dos filmes ensaiados 107

Figura 3-61 Rácio entre a dureza do abrasivo (H_a) e a dureza do filme (H) e coeficiente de desgaste k_c ordenados de forma crescente 108

Figura 3-62 a) Aspecto da cratera de desgaste resultante de um ensaio de micro-abrasão efectuado no substrato correspondente à realização de 200 ciclos com abrasivo SiC F 1200 e b) zona de saída da solução abrasiva da amostra não revestida 109

Figura 3-63 Imagem obtida por microscopia óptica das crateras de desgaste, verificadas no provete 100 (TiAlN) após a) 200, b) 500 e c) 700 ciclos 110

Figura 3-64 a) Aspecto da cratera de desgaste resultante de um ensaio de micro-abrasão efectuado na amostra 100 TiAlN correspondente ao ensaio de 500 ciclos com abrasivo SiC F 1200 e b) zona central da cratera, parte inferior da região exposta do substrato 110

Figura 3-65 a) Aspecto da cratera de desgaste resultante de um ensaio de micro-abrasão efectuado na amostra 101 CrN/TiAlCrSiN correspondente a 700 ciclos com abrasivo SiC F 1200 e b) zona de saída da solução abrasiva da amostra 111

Figura 3-66 a) Aspecto da cratera de desgaste resultante de um ensaio de micro-abrasão efectuado na amostra 102 CrN/CrCN/DLC correspondente a 200 ciclos com abrasivo SiC F 1200 e b) zona de saída da solução abrasiva da amostra, assinalada em a) 112

Figura 3-67 a) Aspecto da cratera de desgaste resultante de um ensaio de micro-abrasão efectuado na amostra 103 TiAlSiN correspondente a 200 ciclos com abrasivo SiC F 1200 e b) zona de saída da solução abrasiva da amostra 112

Figura 3-68 a) Aspecto da cratera de desgaste resultante de um ensaio de micro-abrasão efectuado na amostra 106 TiAlCrN correspondente a 500 ciclos com abrasivo SiC F 1200 e b) zona de saída da solução abrasiva da amostra 113

Figura 3-69 Aspecto das crateras de desgaste resultantes de ensaios de micro-abrasão efectuados na amostra 107 TiB_2 correspondente ao ensaio de a) 200 ciclos, b) 500 ciclos e c) 700 ciclos com abrasivo SiC F 1200 ... 113

Figura 3-70 Uma das zonas do molde de injecção de plásticos onde se podem observar marcas de desgaste abrasivo provocado pelas fibras de vidro que constituem o reforço do polipropileno 115

Figura 3-71 Duas zonas da peça moldada por injecção de polipropileno reforçado com fibras de vidro, onde se pode observar o efeito das marcas de desgaste abrasivo provocadas pelas fibras de vidro 115

Figura 3-72 a) Imagem da morfologia da superfície de trabalho do inserto não revestido antes dos ensaios e b) após 45000 ciclos de injecção..... 116

Figura 3-73 Representação da morfologia da superfície de trabalho dos insertos a) 100 (TiAlN), b) 101 (CrN/TiAlCrSiN), c) 102 (CrN/CrCN/DLC) e d) 103 (TiAlSiN), após 45000 ciclos de injecção onde é possível observar a existência de marcas provocadas pelo arrancamento de aglomerados..... 117

Figura 3-74 a) Representação da morfologia da superfície de trabalho do inserto 106 (TiAlCrN) após 45000 ciclos de injecção e b) Espectro resultante da microanálise por raios-X efectuado sobre a zona assinalada na amostra..... 118

Figura 3-75 a) Representação da morfologia da superfície de trabalho do inserto de 107 (TiB_2) após 45000 ciclos de injecção e b) Espectro resultante da microanálise por raios-X efectuado sobre a zona assinalada na amostra..... 118

Figura 3-76 a) Representação da morfologia da superfície de trabalho do inserto de 100 (TiAlN) após 90000 ciclos de injecção, onde pode ser observado o aparecimento pontual do substrato e b) Espectro resultante da microanálise por raios-X efectuado sobre as zonas assinaladas..... 119

Figura 3-77 a) Representação da morfologia da superfície de trabalho do inserto de 103 (TiAlSiN) após 90000 ciclos de injecção, onde pode ser observado o aparecimento pontual do substrato e b) Espectro resultante da microanálise por raios-X efectuado sobre as zonas assinaladas..... 119

Figura 3-78 a) Representação da morfologia da superfície de trabalho do inserto de 102 (CrN/CrCN/DLC) após 90000 ciclos de injecção e b) Espectros resultante da microanálise por raios-X efectuados sobre as zonas Z1, Z2 e Z3, assinaladas..... 120

Figura 3-79 a) Representação da morfologia da superfície de trabalho dos insertos a) 106 (TiAlCrN) e 107 (TiB_2) após 90000 ciclos de injecção..... 120

Figura 3-80 Representação da morfologia da superfície de trabalho dos insertos a) 101 (CrN/TiAlCrSiN) e b) 102 (CrN/CrCN/DLC)) após 135000 ciclos de injecção..... 122

Figura 3-81 a) Aspecto de um inserto após 135000 ciclos de injecção de polipropileno (PP) reforçado com fibra de vidro e b) representação esquemática da diferença de alturas entre as zonas não sujeitas e sujeitas à passagem do polipropileno reforçado com fibras de vidro 122

Figura 3-82 Espessura do revestimento desgastado no inserto após as três fases de ensaios em ambiente industrial 124

Tabelas

Tabela 2-1 Comparação entre as propriedades do PP e do GFRP (Ashby e Johnson 2002) 12

Tabela 2-2 Quadro resumo dos principais problemas tribológicos que afectam os moldes de injecção de plásticos (adaptado de Bienk e Mikkelsen 1997) 17

Tabela 2-3 Características dos revestimentos ensaiados (adaptado de Sasaki et al. 2000) 22

Tabela 2-4 Microdureza e Carga crítica verificada em revestimentos à base de Cr (adaptado de Wang e Chiu 2001) 24

Tabela 2-5 Microdureza e ponto de fusão de alguns materiais cerâmicos (adaptado de Trent e Wright 2000) 26

Tabela 3-1 Características da injectora marca KRAUSS MAFFEI modelo KM500 55

Tabela 3-2 Composição química do aço usado no molde 63

Tabela 3-3 Características do plástico reforçado com 30% (em peso) de fibra de vidro, usado nos ensaios de injecção 66

Tabela 3-4 Rugosidade de uma amostra não revestida obtida por microscopia de força atómica (AFM) a partir de uma área de análise de 10x10 µm 69

Tabela 3-5 Referência, composição e estrutura dos seis revestimentos ensaiados 69

Tabela 3-6 Valores obtidos (% at.) nos ensaios efectuados de microanálise por sonda electrónica 78

Tabela 3-7 Rugosidade dos provetes revestidos obtida por AFM tendo por base áreas de análise de 10x10 µm. 79

Tabela 3-8 Característica dos filmes correspondentes às seis amostras utilizadas neste trabalho 83

Tabela 3-9 Valores obtidos nos ensaios de ultramicroindentação e dureza Vickers (amostra 102) com vista à determinação da dureza, do módulo de Young, o dos rácios H^3/E_r^2 e H/E 86

Tabela 3-10 Cargas críticas L_{c1} e L_{c2} obtidos por medição efectuada por microscopia óptica para as direcções longitudinal (L) e transversal (T), relativamente à direcção da rectificação 92

Tabela 3-11 Valores médios de carga crítica L_{c1} e L_{c2}, e propriedades mecânicas das seis amostras ensaiadas... 93

Tabela 3-12 Volume de material removido V_s e V_c, e valores de SN/V_c e Vs/V_c para determinação dos coeficientes de desgaste k_s e k_c correspondentes ao substrato e ao filme, respectivamente 102

Tabela 3-13 Coeficiente de desgaste e resistência ao desgaste do substrato e dos filmes 106

Tabela 3-14 Rácio entre a dureza do abrasivo (H_a) e a do filme (H) e coeficiente de desgaste (k_c) 107

Tabela 3-15 Parâmetros utilizados no processo de injecção 114

Tabela 3-16 Tabela que permitiu a selecção das amostras que foram submetidas a uma terceira série de ensaios em ambiente industrial (de 90000 até 135000 ciclos de injecção) 121

Tabela 3-17 Medições efectuadas à medida de material removido dos insertos durante as diversas fases de ensaio 123

Tabela 3-18 Duração relativa ao substrato, dos filmes com base no desgaste verificado ao fim de 45000 ciclos123

Tabela 4-1 Tabela resumo dos valores obtidos nos vários ensaios realizados neste trabalho 128

Lista de abreviaturas e símbolos

Abreviaturas

AC	Corrente Alternada
AFM	*Atomic Force Microscopy*
AISI	*American Iron and Steel Institute*
CEMUP	Centro de Materiais da Universidade do Porto
CETRIB	Unidade de Tribologia e Manutenção Industrial
CVD	*Chemical Vapour Deposition*
DC	Corrente Contínua
DEM.UC	Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Coimbra
DEMec	Departamento de Engenharia Mecânica
DIN	*Deutsches Institut fur Normung*
DLC	*Diamond-Like Carbon*
EDS	*Energy Dispersive Spectroscopy*
EPMA	*Electron Probe Microanalysis*
ER	Electrões Retrodifundidos
ES	Electrões Secundários
ESEIG	Escola Superior de Estudos Industriais e de Gestão
FEPA	*Federation of European Producers of Abrasives*
FEUP	Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto
GFRP	*Glass Fibre Reinforced Plastic*
IBAD	*Ion Beam Assisted Deposition*
INEGI	Instituto de Engenharia Mecânica e Gestão Industrial
ISEP	Instituto Superior de Engenharia do Porto
ISO	*International Organization for Standardization*
MPCVD	*Microwave Plasma Chemical Vapour Deposition*
PMMA	Polimetacrilato de metilo
PVD	*Physical Vapour deposition*
RF	Rádio Frequência
SEM	*Scanning Electron Microscopy*
WDS	*Wavelength Dispersive Spectroscopy*
XPS	*X-Ray Photoelectron Spectroscopy*
XRD	*X-ray diffraction*

Símbolos

A	Área de contacto
a	Diâmetro da cratera de desgaste do revestimento
b	Diâmetro da cratera de desgaste do substrato
C	Complacência
d	Comprimento da diagonal da marca de indentação *Vickers*
E	Módulo de elasticidade do material
E_i	Módulo de elasticidade do indentador
E_r	Módulo de elasticidade reduzido
E_s	Módulo de elasticidade da amostra
H	Dureza do material
HB	Dureza *Brinell*
h_c	Profundidade de contacto
h_e	Deslocamento elástico durante a descarga
h_f	Profundidade de impressão residual
HK	Dureza *Knoop*
h_{max}	Profundidade da superfície original na situação de carga máxima
HV	Dureza *Vickers*
k	Coeficiente de desgaste
k^{-1}	Resistência ao desgaste
k_c	Coeficiente de desgaste do revestimento
k_c^{-1}	Resistência ao desgaste do revestimento
k_s	Coeficiente de desgaste do substrato
k_s^{-1}	Resistência ao desgaste do substrato
L	Comprimento da diagonal maior da marca de indentação *Knoop*
L_{c1}	Carga crítica correspondente a falha coesiva
L_{c2}	Carga crítica correspondente a falha adesiva
N	Carga normal aplicada
$P_{(máx)}$	Carga (máxima) aplicada ao indentador
R	Raio da esfera rotativa
R_a	Rugosidade média aritmética
R_t	Rugosidade máxima
S	Distância de deslizamento
$\boldsymbol{S}$	Rigidez do material

t	Espessura do revestimento
V	Volume de material removido
V_c	Volume de material removido do revestimento
V_s	Volume de material removido do substrato
α	Coeficiente de dilatação térmica
β	Factor de correcção geométrica usado na nanoindentação
ε	Factor de correcção relacionado com a geometria do indentador
λ	Período dos filmes nanoestruturados
ν	Coeficiente de *Poisson*

1 INTRODUÇÃO

1.1 Enquadramento

Portugal tem mantido nas últimas duas décadas uma posição mundial de relevo no fabrico de moldes para a injecção de plástico. Associado a este sector, verificou-se um forte desenvolvimento de indústrias produtoras de componentes para automóveis.

A exigência crescente imposta a determinados componentes normalmente injectados em plástico, em termos de solicitações mecânicas, tem conduzido os projectistas e fabricantes à utilização crescente de plásticos reforçados com fibras de vidro curtas. No entanto, a injecção destes materiais encerra o problema da abrasão causada pelas extremidades das fibras, durante o seu trajecto ao longo das paredes do molde, e a oxidação causada por alguns vapores libertados por alguns tipos de polímero.

Na maior parte dos casos, a indústria de peças produzidas em plástico reforçado com fibra de vidro está integrada no mesmo grupo económico de empresas produtoras de moldes, o que explica, em parte, a pouca atenção dada aos problemas de desgaste verificados, desprezando os custos com a sua manutenção. Por outro lado, o crescente interesse da indústria de ferramentas de corte e estampagem em superfícies mais resistentes ao desgaste conduziu ao desenvolvimento de indústrias ligadas exclusivamente à produção de revestimentos, utilizando essencialmente técnicas de deposição física em fase vapor (filmes finos) ou projecção térmica (maiores espessuras).

Visando uma maior vida útil dos moldes, sem necessidade de paragens e intervenções de manutenção, o desenvolvimento de novos revestimentos poderá ser facilmente aliado às necessidades dos produtores de peças em plástico reforçado com fibras de vidro, através de um estudo exaustivo das necessidades destes últimos e da capacidade de inovação e de resposta dos produtores de revestimentos.

1.2 Objectivos

Este trabalho, desenvolvido ao longo de cerca de três anos, teve os seguintes objectivos:

- Identificar os problemas de desgaste que ocorrem nas superfícies dos moldes de injecção de plásticos reforçados com fibras de vidro.

- Analisar os revestimentos obtidos por deposição física em fase vapor (PVD), com vista a suprir os problemas identificados no ponto anterior.
- Seleccionar e caracterizar, através das técnicas mais adequadas e disponíveis para o efeito, revestimentos PVD com composição química e estrutura diferentes, utilizando revestimentos mono e multicamada, alguns dos quais nanoestruturados.
- Implementar um sistema que permita avaliar a resistência ao desgaste dos revestimentos previamente seleccionados, utilizando para o efeito insertos introduzidos estrategicamente nos canais de alimentação de um molde utilizado industrialmente para a produção de ventoinhas para radiadores de automóvel, produzidas em polietileno reforçado com fibras de vidro curtas.
- Caracterizar os modelos de desgaste presentes nestes insertos e avaliar os eventuais incrementos de tempo de vida útil, conseguido por cada um dos revestimentos, de forma a encontrar o que revelasse uma maior eficácia e prolongasse, deste modo, a vida útil da superfície do molde.

1.3 **Metodologia**

Com vista à prossecução dos objectivos atrás descritos, foi adoptada a seguinte metodologia:

- Pesquisa bibliográfica e documental, tendo em vista o estabelecimento do conhecimento actual do que são os problemas encontrados no desgaste de moldes para a injecção de plásticos reforçados com fibras de vidro e das soluções entretanto desenvolvidas para colmatar esses mesmos problemas.
- Selecção de revestimentos PVD que reunissem uma das duas seguintes condições: fossem de uso industrial relativamente corrente ou já tivessem sido testados em aplicações sujeitas a abrasão moderada e tivessem mostrado resultados aceitáveis. Para o efeito, foram considerados revestimentos mono e multicamada, alguns dos quais nanoestruturados.
- Caracterização da morfologia e da composição química destes revestimentos, e execução de ensaios laboratoriais com vista à caracterização tribológica através de ensaios de micro-abrasão por esfera rotativa, sendo que este teste induz solicitações muito mais severas e de características bem diferentes daquelas que serão testadas em ambiente industrial;
- Execução de ensaios em ambiente industrial, com amostras inseridas num molde utilizado na produção de peças injectadas em plástico reforçado com fibra de vidro;
- Caracterização morfológica e tribológica destes mesmos filmes.
- Análise do desgaste e respectiva caracterização durante diversas fases do processo de injecção.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Estado da arte

Na indústria de peças em plástico injectado, os problemas que actualmente se revestem de maior importância, estão relacionados com o desgaste e gripagem dos elementos móveis, corrosão associada ou não a processos de desgaste e dificuldade de desmoldação. Estes problemas colocam-se tanto na fase de injecção do plástico como na de extracção das peças.

Nos moldes de injecção de plásticos, o desgaste das superfícies ocorre devido à corrosão causada pela exaustão dos gases ou pela decomposição de produtos, abrasão devida ao contacto do plástico injectado com as superfícies do molde, adesão entre as superfícies e o material ainda não totalmente solidificado e devido às cargas termomecânicas aplicadas (Mitterer et al. 2003). Dos vários processos utilizados para resolver este problema, os mais usados estão relacionados com tratamentos térmicos ou termoquímicos das superfícies, entre os quais se destacam os revestimentos metálicos (crómio duro ou fosfato de níquel produzidos por processos electroquímicos (Rossi et al. 2002).

Tendo como base uma pesquisa bibliográfica relativa ao estado actual destes problemas, foi possível verificar que os moldes e respectivos elementos móveis apresentam diversos tipos de revestimentos, aplicados por técnicas diversas, tais como se indica seguidamente:

- Revestimentos de TiAl(N) e TiB_2 depositados por *magnetron sputtering* foram utilizados para reduzir o coeficiente de atrito entre os elementos móveis dos moldes para injecção de plásticos (Steinebrunner et al. 1996).

- Revestimento duplo de CrN, aplicado por deposição iónica, apresenta um baixo coeficiente de atrito, boa resistência à oxidação e à corrosão, o que o torna indicado para aplicações em moldes para injecção de plásticos (Vencovsky et al. 1998)

- Revestimentos de TiN, CrN e MoS_2, depositados por *magnetron sputtering* a cerca de 200 ºC foram utilizados para reduzir o coeficiente de atrito entre os elementos móveis dos moldes para injecção de plásticos. As reduzidas forças de atrito durante a fase de extracção da peça de plástico do molde, são de extrema importância na manufactura dos componentes poliméricos, correspondendo a menor consumo de energia e vida mais longa do molde (Dearnley 1999).

- Revestimento de Cr_3C_2, com 3 μm de espessura, depositado por evaporação no vácuo e por *unbalanced magnetron sputtering*, para garantir uma melhor adesão na interface filme/substrato, foi ensaiado por Wang et al. (1999) tendo revelado boas características para o processo de moldação por injecção de plásticos

- Revestimento duplo Cr_2O_3/CrN, aplicados por *unbalanced magnetron sputtering*, em que estes filmes com 3 μm de espessura, apresentam baixo coeficiente de atrito e boa resistência à oxidação, o que os torna indicados para aplicações em moldes para injecção de plásticos (Wang e Chiu 2001).

- Revestimentos de Cr, Cr_2N e CrN, depositados por *magnetron sputtering*, em que o Cr_2N pode incrementar a vida do molde em cerca de 50% (Wang e Chiu 2001, Cunha et al. 2002, Chiu et al. 2006).

- Revestimentos de Ti-Ni-N depositados por *unbalanced magnetron sputtering* sobre insertos de aço, para moldes de injecção de plásticos, revelaram bom desempenho no processamento de polimetacrilato de metilo (PMMA) (Stock et al. 2008).

- Revestimentos de TiAlSiN, TiAlCrSiN, e TiB_2, depositados por *unbalanced magnetron sputtering* sobre substrato de aço AISI P20, revelaram bons resultados no procesamento de peças em polipropileno reforçado com fibras de vidro, por moldação por injecção (Martinho et al. 2009a e 2009b, Andrade et al. 2009).

2.2 **Moldação por injecção de plásticos**

2.2.1 **Introdução**

Ao longo do tempo tem sido verificada uma utilização crescente de componentes poliméricos nas mais variadas indústrias, como, por exemplo, as dos sectores automóvel e de componentes electrónicos, onde um dos requisitos a cumprir são as tolerâncias dimensionais e o acabamento superficial (Bergstrom et al. 2001). Este crescimento fica a dever-se ao facto destes materiais apresentarem características que os tornam aptos a substituir outros, como, por exemplo, os metálicos ou os cerâmicos.

A moldação por injecção de plásticos é um processo tecnológico que visa a fabricação de peças em plástico injectado. Este processo envolve, como principais componentes, a utilização de uma máquina de injecção de plásticos e de um molde, geralmente de aço, montado no seu interior.

Na primeira etapa deste processo de fabrico – concepção do produto – são definidos aspectos como o material da peça (tipo de polímero), acabamento superficial, quantidade a produzir, entre outros. O conhecimento destes aspectos é necessário para a segunda etapa – fabricação do molde - onde são definidas as dimensões do molde, o sistema de alimentação (pontos de entrada do polímero no molde, bicos com ou sem aquecimento, refrigeração, entre outros) e o sistema de extracção. Este último é necessário sempre que as peças não se separem do molde, por gravidade, aquando da abertura deste. Nestes casos o sistema é geralmente composto por pinos ejectores ou de extracção, cuja função é a de separar a peça da cavidade do molde.

2.2.2 **Processo de moldação por injecção de plásticos**

A moldação por injecção de plásticos é um processo tecnológico no qual o granulado polimérico é aquecido até ao ponto de fusão antes de ser injectado a elevada pressão através de um orifício para o interior de um molde. Uma vez arrefecido, dá-se a extracção da peça moldada. Este processo é composto por três etapas principais: a injecção, composta por duas fases, o arrefecimento e a extracção.

Na primeira fase da etapa inicial – injecção – dá-se a injecção do plástico fundido no molde através da acção de um cilindro ou fuso que comprime o material polimérico contra o molde a elevada pressão e durante um determinado período de tempo. Nesta fase, o material injectado percorre os canais de

injecção e de alimentação e, por fim, preenche a cavidade do molde. A distribuição do plástico no molde deve ser o mais uniforme possível. Na segunda fase desta mesma etapa – injecção adicional – é realizada uma nova injecção de modo a compensar a contracção sofrida pelo material aquando do seu arrefecimento. A quantidade de material injectado é determinada de modo que não haja retorno do mesmo para o cilindro, considerando o coeficiente de contracção térmica, característico de cada tipo de material. O tempo de injecção é determinado em função da forma da peça. Na segunda etapa – arrefecimento – o material solidifica, de modo a ser possível a sua remoção do molde. De forma a reduzir a duração desta etapa, os moldes são providos de canais de arrefecimento. Na terceira etapa – extracção – dá-se a abertura do molde para extracção da peça totalmente solidificada. Dependendo da geometria da peça (forma e dimensões) e do tipo de material, entre outros aspectos, a extracção da peça pode ser realizada com ou sem a intervenção de um sistema de pinos ejectores ou mesmo de ar comprimido. Após esta operação, dá-se o fecho do molde para se iniciar um novo ciclo.

Num processo de moldação por injecção de plásticos, as principais variáveis que afectam as propriedades mecânicas da peça a produzir são a temperatura do molde e do material plástico, o tempo de enchimento do molde (velocidade de injecção) e a geometria do molde.

2.2.3 **Máquina de injecção de plásticos**

Uma máquina de injecção de plásticos divide-se em duas unidades principais: a unidade de injecção e a de moldação e fixação. A primeira, responsável pela fusão e transporte do material, é composta por uma tremonha para alimentação do granulado polimérico, pelas bandas de aquecimento onde ocorre a fusão do mesmo até uma determinada temperatura e pelo sistema de accionamento do cilindro ou do fuso que promove o transporte e a compressão do material contra o molde (Figura 2-1).

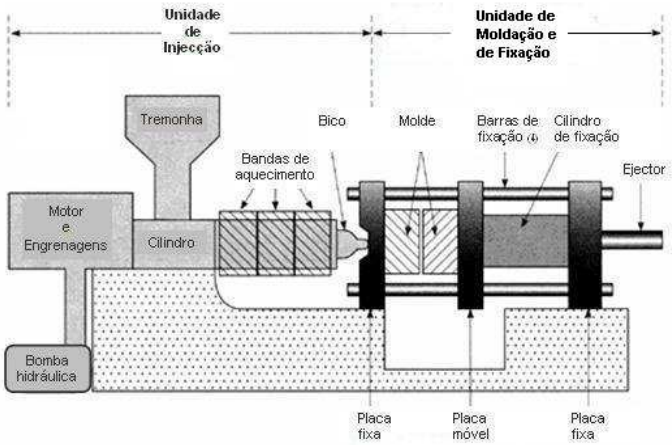


Figura 2-1 Representação esquemática de uma máquina de injecção de plásticos (www.pennplastics.com)

A unidade de moldação e de fixação é composta pelas placas fixa e móvel de moldação e pelo cilindro e barras de fixação. Conforme representado na Figura 2-1, entre as placas fixa e móvel encontra-se uma cavidade destinada a alojar o molde. Esta unidade tem como função o fecho do molde durante o tempo de injecção e a sua abertura para extracção da peça acabada.

As barras de fixação garantem o alinhamento das placas durante o seu movimento, promovido pelo cilindro que é também responsável por manter o molde fechado com uma determinada pressão, de acordo com os parâmetros do processo, nomeadamente a pressão de injecção. Os outros componentes que constituem uma máquina de injecção de plásticos são os pinos de extracção da peça, o sistema de alimentação do molde e o sistema de refrigeração, ligado aos canais de arrefecimento existentes no molde.

2.2.4 **Molde de injecção de plásticos**

O molde é o componente do processo de moldação por injecção que reproduz o produto acabado. Um mesmo molde pode dar origem a uma ou a várias peças de acordo com o seu tamanho, a sua geometria, entre outros aspectos. É composto essencialmente por dois meios moldes em que um é fixado à placa fixa e outro à placa móvel da máquina de injecção de plásticos. Dependendo da complexidade da peça, este pode ser dividido em três ou mais partes. A Figura 2-2 representa os diversos componentes de um molde de injecção de plásticos.

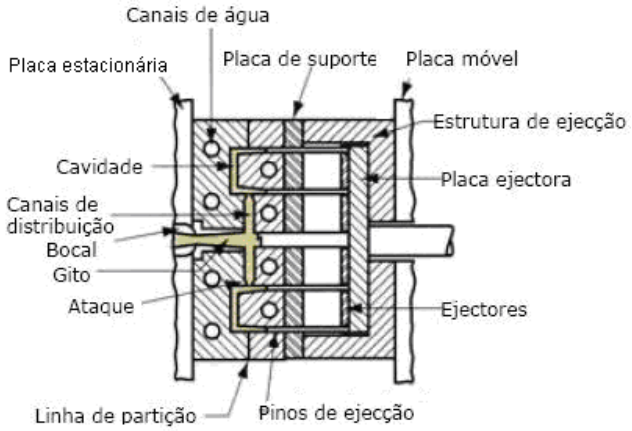


Figura 2-2 Componentes de um molde de injecção de plásticos (www.pennplastics.com)

Entre os principais componentes de um molde, encontram-se as cavidades e as buchas, os sistemas de arrefecimento, de alimentação e de extracção. Cavidade designa a forma embutida no molde enquanto bucha refere-se à forma saliente.

Após o fecho do molde, o espaço compreendido entre cavidades e buchas é preenchido com o plástico na altura da injecção, dando origem à peça final. O correcto alinhamento entre as diversas partes do molde é assegurado por pinos e furos-guia.

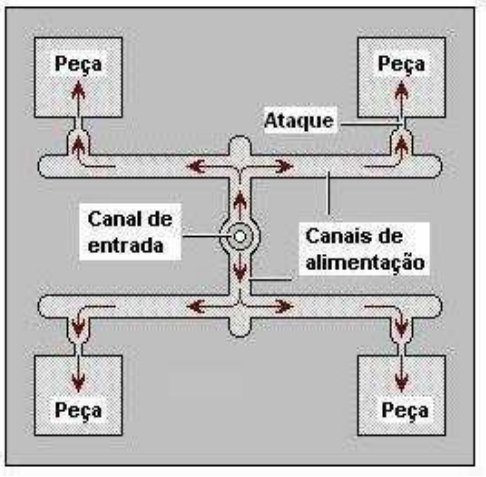
De forma a incrementar a produtividade do processo, e nos casos em que a dimensão das peças o permite, alguns moldes possibilitam a realização simultânea de duas ou mais peças iguais. Nestes casos, os moldes estão dotados de canais de alimentação principais que, por sua vez estão ligados às cavidades moldantes através de canais estreitos, designados normalmente por 'ataques'.

Num processo de moldação por injecção, o arrefecimento do molde é promovido por um sistema composto por uma bomba externa ligada aos canais de refrigeração do molde, que asseguram a circulação da água e, consequentemente, o arrefecimento do molde.

O dimensionamento de todo o sistema de alimentação é feito de forma que a distribuição do plástico fundido seja realizada o mais uniformemente possível. A Figura 2-3 a) representa esquematicamente o sistema de alimentação de um molde.

A contracção da peça, aquando o seu arrefecimento, provoca que esta adira às buchas, dificultando a sua separação do molde. O sistema de extracção é então utilizado para facilitar a remoção da peça acabada. É composto por pinos vulgarmente designados por pinos ejectores ou pinos extractores, montados na parte móvel do molde de forma que quando este abre, os pinos actuam no sentido de projectar a peça para o exterior do molde, conforme representado na Figura 2-3 b).

a)



b)

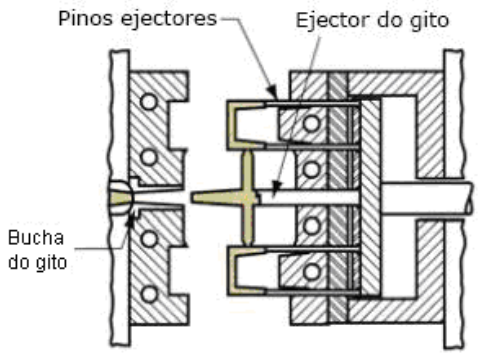


Figura 2-3 a) Representação esquemática do canal de entrada, canais de alimentação e gitos ou ataque de um molde de quatro peças (www.dmeuniversity.net) e b) sistema de extracção de um molde de injecção (www.pennplastics.com)

2.3 **Materiais poliméricos**

2.3.1 **Introdução**

Os materiais poliméricos têm vindo a ser usados de forma crescente em substituição dos materiais cerâmicos ou metálicos, devido às suas propriedades tais como baixa densidade, estabilidade dimensional, resistência aos agentes atmosféricos, facilidade de transformação, custo de transformação reduzido, elevada relação resistência / peso, entre outras, podendo em certos casos apresentar também excelente isolamento térmico e eléctrico ou elevada resistência à corrosão (Güllü et al. 2006).

Os materiais poliméricos são formados por moléculas ligadas quimicamente entre si de modo a formar um sólido. Os grupos de materiais que se revestem de maior importância a nível industrial são os elastómeros e os plásticos. Estes, por sua vez, podem ser divididos em duas classes, de acordo com o modo como estão ligados química e estruturalmente, em termoplásticos e termoendurecíveis (Smith 1998).

O termoplástico é um material polimérico sintético que se funde com o aumento da temperatura devido à quebra das ligações das suas cadeias moleculares por acção do calor. No entanto, a sua estrutura é mantida aquando do seu arrefecimento e consequente solidificação. Ao ser novamente aquecido, as suas ligações intermoleculares voltam a ser restabelecidas, não havendo desta forma quebra das ligações covalentes dos monómeros que formam as macromoléculas. Este processo pode ser repetido sem perda significativa de propriedades, o que torna estes materiais recicláveis.

Entre os materiais termoplásticos mais usados em engenharia encontram-se o polietileno (PE), o polipropileno (PP), o policarbonato (PC), a poliamida (PA), comercialmente designada por *nylon*, o politetrafluoroetileno (PTFE), comercialmente designado por *teflon*, entre outros.

Os termoendurecíveis, ao contrário dos termoplásticos, não se fundem quando sujeitos a um aumento de temperatura. Esta característica fica a dever-se ao facto destes polímeros apresentarem uma estrutura com reticulação tridimensional, formadas através de reacções químicas irreversíveis. Este tipo de estrutura verifica-se devido a um elevado número de ligações entre as macromoléculas. Uma das principais diferenças relativamente aos termoplásticos, é o facto de este material não ser reciclável.

A crescente utilização industrial dos termoplásticos em relação aos termoendurecíveis é justificada pelo facto dos primeiros serem recicláveis - aspecto de grande importância em termos ecológicos -

assim como pelo grande desenvolvimento que se tem verificado nestes materiais em termos de propriedades mecânicas (Hamada et al. 2000). Entre os vários materiais termoplásticos, vai ser feita uma abordagem mais pormenorizada ao polipropileno (PP), uma vez que foi o material usado no trabalho experimental.

2.3.2 **Polipropileno**

O polipropileno começou a ser comercializado em 1955 por Giulio Natta (Hamada et al. 2000). A sua crescente utilização em termos industriais, em relação a outros termoplásticos, é devida à sua facilidade de produção assim como às suas boas propriedades, tais como: baixa densidade (0.90-0.91 g/cm^3), boa resistência química, boa dureza superficial, estabilidade dimensional, boa resistência à flexão (Smith 1998), boa ductilidade, elevada resistência ao impacto, baixa absorção de humidade, bom isolante térmico, boa estabilidade térmica (Ashby e Johnson 2002) e fraca resistência à propagação de fendas (Elmajdoubi et al. 2003). A sua temperatura de fusão pode variar entre 165 e 170 ºC, o que permite que este material possa ser submetido a temperaturas da ordem dos 120 ºC sem se deformar (Ashby e Johnson 2002). A natureza semicristalina e a inércia química tornam possível a sua aplicação em meios corrosivos (Tancrez et al. 1996).

O polipropileno, termoplástico formado por cadeias lineares, pode ser dividido em dois grupos: os homopolímeros, quando formados pela adição de moléculas de um só monómero - o propileno (C_3H_6) (Figura 2-4) - ou os copolímeros, quando formados a partir da copolimerização do propileno com outro ou outros monómeros tais como o etileno, o butileno ou o estireno.

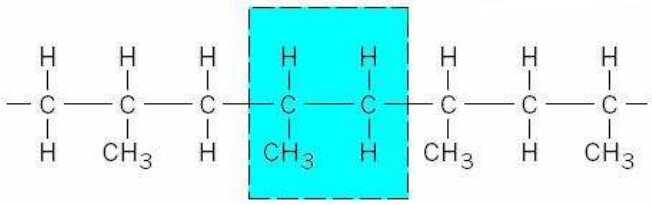


Figura 2-4 Processo de transformação da cadeia polimérica do polipropileno (C_3H_6)

As propriedades do polipropileno, assim como dos restantes polímeros, podem ser modificadas através da adição de certos aditivos tais como cargas, lubrificantes e reforços. As cargas podem aumentar a resistência ao impacto, a resistência à abrasão e aos ataques químicos, assim como diminuir o atrito.

São geralmente utilizadas como cargas a grafite, a sílica, fragmentos de papel, amianto, tecidos, serrim, entre outros. Os lubrificantes – geralmente ceras sintéticas - são adicionados com o objectivo

de facilitar a moldagem e melhorar o aspecto e a qualidade superficial das peças. Quando usados internamente reduzem as forças de coesão, o atrito e a viscosidade da massa plastificada.

A adição de reforços tem como principal objectivo o incremento da rigidez e da resistência mecânica a temperaturas elevadas comparativamente ao polipropileno não reforçado, tornando este material adequado para certas aplicações, mesmo em substituição dos materiais metálicos ou cerâmicos. Nestes materiais, designados compósitos, os reforços mais usados são a mica, o talco, o pó de vidro ou a fibra de vidro (Ashby e Johnson 2002).

2.3.3 **Fibras de vidro**

A fibra de vidro é obtida por estiramento do vidro em que este, no estado pastoso, é forçado a passar através de uma fieira, sendo depois enrolado num mandril em rotação, dando origem a fibras contínuas com diâmetro compreendido entre 5 e 30 μm (Smith 1998). Estas fibras apresentam boa flexibilidade e excelente resistência à tracção (Chrétien 1986, Chrétien e Hatat 1986). No entanto, como são frágeis, não promovem a resistência ao impacto do compósito.

As fibras de vidro podem ser agrupadas de acordo com o tipo de vidro utilizado: o vidro tipo *E* que constitui o reforço padrão, com boas propriedades eléctricas e mecânicas, o tipo *C*, com melhor resistência à corrosão que o tipo *E*, e os tipos *R* e *S*, com melhores propriedades mecânicas (resistência à tracção e rigidez) que o tipo *E* (Marques 1998, Ashby e Johnson 2002).

Um material de reforço do tipo fibra é caracterizado pelo facto do seu comprimento ser muito maior que a sua secção transversal, sendo a razão entre o seu comprimento e a sua secção transversal designada por "factor de forma".

2.3.4 **Compósitos de matriz polimérica**

Um compósito é um material formado por dois ou mais constituintes sendo um a matriz, geralmente em maior quantidade e o outro, ou os outros, o material de reforço, cuja finalidade é a melhoria das propriedades mecânicas. Estes materiais podem apresentar matriz metálica, cerâmica, mineral ou polimérica. De seguida, vai ser feita uma abordagem aos compósitos de matriz polimérica, dado ser o tipo de material utilizado neste trabalho.

Neste tipo de materiais, a matriz, termoplástica ou termoendurecível, tem como função aglomerar as

fibras, transferir a maior parte dos esforços exteriores aplicados e impedir a propagação de fendas. Os reforços, cuja função é a de aumentar a resistência mecânica do compósito e a rigidez (módulo de elasticidade), são constituídos por fibras sintéticas, contínuas ou descontínuas (curtas), entre as quais se destacam as de vidro, de carbono ou de aramido ou aramídicas (Güllü et al. 2006). Estas últimas são geralmente designadas por kevlar.

Os materiais poliméricos reforçados com fibras de vidro são os mais usados nas mais variadas indústrias, comparativamente aos reforçados com fibras de carbono e de *kevlar*®, devido ao baixo custo daquelas fibras e à facilidade de processamento das mesmas (Wambua et al. 2003), apesar de apresentarem menor resistência mecânica que as de kevlar e menor rigidez que as de carbono. Esta limitação é devida ao relativamente baixo módulo de elasticidade das fibras de vidro que varia entre 1.75 e 1.95 GPa (Ashby e Johnson 2002). Segundo Ota (2005), entre vários materiais compósitos de matriz polimérica existentes, os reforçados com fibra de vidro, correspondiam, em 2004, a cerca de 90% em peso do total de polímeros reforçados processados, em termos mundiais.

Este tipo de material, geralmente designado por GFRP (Glass Fibre Reinforced Plastic*)*, foi desenvolvido em meados da década de 30 e apresenta, como principais características elevada relação resistência/peso, boa estabilidade dimensional, boa resistência ao calor, às baixas temperaturas, à humidade e à corrosão, boas propriedades de isolamento eléctrico, facilidade de fabrico, e custo de fabrico relativamente reduzido (Smith 1998). Apresentam também boa resistência ao impacto e à propagação de fissuras e a possibilidade de reciclagem da matéria-prima (Ferreira et al. 1999a e 1999b). A Tabela 2-1 estabelece uma comparação entre as propriedades físicas e mecânicas do polipropileno (PP) com o mesmo reforçado com fibras de vidro (GF).

Tabela 2-1 Comparação entre as propriedades do PP e do GFRP (Ashby e Johnson 2002)

Propriedade	**PP**	**PP + GF**
Peso específico [g·cm^{-3}]	0.89 – 0.92	1.75 – 1.95
Módulo de elasticidade (E) [GPa]	0.90 – 1.55	2.1 – 35
Alongamento [%]	100 – 600	0.8 – 1.0
Tenacidade à fractura [MPa·m$^{1/2}$]	3.0 – 4.5	6 – 25
Dureza [HV]	6 - 11	12 – 22
Tensão de cedência [MPa]	20.7 – 37.2	200 – 500
Temperatura de serviço [ºC]	-40 – 120	140 – 220
Calor específico [W/m·K]	1870 – 1956	1000 – 1200
Condutividade térmica [J/kg·K]	0.11 – 0.17	0.4 – 0.5
Coeficiente de expansão térmica [x10^{-6}/K]	122 – 180	8.6 – 11.0

2.3.4.1 **Processo de obtenção do granulado compósito**

O material termoplástico reforçado com fibras curtas é geralmente obtido pelo processo de extrusão, onde se dá a mistura do material polimérico com as fibras. Após a saída do material compósito pela fieira, este é cortado no comprimento desejado, dando origem ao granulado compósito. Durante a sintetização deste granulado compósito, as fibras de reforço sofrem uma primeira fractura, devido ao movimento de rotação do fuso da extrusora e das tensões inerentes. Durante o processo de obtenção de peças por extrusão ou injecção, o granulado compósito é fundido e injectado no molde, provocando novamente a fractura das fibras, designada por segunda fractura (Güllü et al. 2006).

O granulado compósito pode ser fabricado quando as fibras de vidro contínuas são impregnadas em resinas, através de um banho de resina. Com um sistema de controlo electrónico, as fibras impregnadas podem ser orientadas em diferentes direcções, com precisão, para se obter a resistência mecânica desejada. Após este estágio de impregnação, a resina é curada num forno e, posteriormente, cortada.

2.3.4.2 **Efeito das fibras de vidro nas propriedades dos GFRP**

As propriedades mecânicas dos compósitos de matriz polimérica reforçados com fibras são influenciadas pelo tipo de matriz, que pode ser termoplástica ou termoendurecível, assim como pelas principais características da fibra entre as quais se destacam o tipo, a orientação, as características químicas e de resistência da interface entre a matriz e a fibra, a geometria e o teor (Thomason 2002, Güllü et al. 2006).

Nos compósitos reforçados com fibras de vidro, estas podem ser contínuas ou descontínuas, sendo neste último caso designadas por fibras curtas. A orientação das fibras na matriz polimérica influencia directamente a resistência mecânica do compósito. As contínuas, são alinhadas, podendo constituir um reforço unidireccional, bidireccional ou tridireccional, enquanto as descontínuas (curtas) podem ser orientadas (material anisotrópico) ou dispersas aleatoriamente, podendo estas ser usadas em processo que envolvem fluxo, como a moldação por injecção ou a extrusão (Fu et al. 2000). Nestes casos a orientação das fibras durante o processo é inevitável, verificando-se que, a velocidades de injecção elevadas, as fibras são orientadas paralelamente à direcção do fluxo nas superfícies, enquanto no centro da secção transversal do produto, elas são orientadas perpendicularmente à direcção do fluxo (Güllü et al. 2006). Quando as secções em que o material fundido é injectado são várias, não é possível prever a orientação das fibras, dado que muda em função de vários factores como as

propriedades geométrica das fibras, comportamento viscoelástico do polímero e projecto do molde (Thomason 2007).

A força de adesão entre as superfícies da matriz e das fibras deve ser suficiente para que a carga seja transferida da matriz para as fibras e, desta forma, o compósito apresente uma resistência mecânica superior à matriz não reforçada. Um dos aspectos que contribui para o aumento da adesão matriz/fibra está relacionado com a estrutura superficial da fibra e com a cristalização do material plástico na superfície da fibra (Güllü et al. 2006). Além disso, a eficiência da ligação das fibras com a matriz é de primordial importância para garantir os mais elevados valores de resistência mecânica e rigidez para o compósito.

O teor em fibras de vidro é um dos parâmetros que mais influencia as propriedades dos compósitos de matriz polimérica reforçada com fibra de vidro (Lee et al. 1997). Pode ser regulado no processo de produção dos compósitos permitindo, deste modo, o controlo das propriedades para finalidades específicas.

O outro parâmetro que mais influencia as propriedades dos compósitos, é o comprimento das fibras (Lee et al. 1997). No caso do compósito de polipropileno reforçado com fibras de vidro, Thomason (2002) sugeriu uma divisão do polipropileno reforçado em cinco categorias, com base no comprimento médio da fibra de reforço (L):

- PP combinado com fibras inorgânicas usadas na moldação por injecção;
- PP reforçado com fibras 'curtas' (L < 1 mm), usado na moldação por injecção;
- PP reforçado com fibras 'longas' (1 < L < 25 mm), usado na moldação por injecção e extrusão;
- PP reforçado com fibras dispostas aleatoriamente, no plano (10 < L < 50 mm), usadas na moldação por compressão;
- PP reforçado com fibras contínuas, usadas na moldação por compressão.

2.3.4.3 **Comprimento crítico de uma fibra**

As fibras, como material de reforço, devem possuir um determinado comprimento de modo que a transferência de carga entre estes dois constituintes, se faça de forma eficaz. Este comprimento (L), designado por comprimento crítico da fibra (L_c), depende da matriz, das características da fibra, e da qualidade da interface matriz/fibra (Tancrez et al. 1996).

O comprimento crítico do reforço de um compósito de fibras curtas pode então ser definido como o comprimento mínimo de uma fibra numa determinada matriz tal que, quando o compósito é solicitado mecanicamente até à rotura, ocorrerá falha por tracção da fibra determinada pela resistência desta e não por falha de interface matriz/fibra, dada pela tensão de corte (τ) entre a matriz e a fibra.

Se o comprimento da fibra (L) for menor que o comprimento crítico (L_c), a tensão nunca atinge um valor suficiente para quebrar a fibra. Neste caso, podem ocorrer outros mecanismos como a rotura da matriz e o arrancamento da fibra, quando submetida a uma determinada tensão, resultando num material com propriedades mecânicas inferiores. Se o seu comprimento for superior a esse mesmo valor (L_c), a fibra sofre rotura por tracção. Neste caso, a resistência do compósito torna-se igual à resistência da fibra. O comprimento crítico é dado pela expressão $L_c = F \cdot r / \tau$, em que 'F' representa a força de tracção exercida sobre a fibra, 'r' o raio da fibra e 'τ' a tensão de corte na interface matriz/fibra (Güllü et al. 2006).

Tancrez et al. (1996) estudaram o comportamento da resistência ao impacto '*Charpy*' em compósitos de polipropileno reforçados com fibras de vidro em função do seu comprimento e concluíram que a energia de rotura máxima ocorre próximo ao comprimento crítico da fibra de vidro.

2.4 **Desgaste em moldes de injecção de plásticos**

2.4.1 **Mecanismos de desgaste nos moldes de injecção de plásticos**

Os moldes de injecção de plásticos, ao fim de um determinado número de horas de trabalho, apresentam, geralmente, superfícies deterioradas devido à acção combinada de diversos mecanismos de desgaste. Este problema torna-se mais evidente nos casos em que o material injectado é reforçado com fibras, devido à sua elevada dureza e abrasividade (Heinze et al. 1995, Heinz 1998 e Bergstrom et al. 2001).

Os principais mecanismos de desgaste que se verificam nos moldes de injecção de plásticos são os seguintes:

- Adesão das superfícies dos diversos componentes que constituem o molde, quando em contacto com movimento relativo.
- Adesão do material plástico à superfície em contacto do molde, ou libertação de partículas nas superfícies das cavidades e passagens de ar.
- Abrasão provocada pelo fluxo de material plástico amolecido, em contacto com as superfícies do molde. Este mecanismo torna-se mais evidente quando as fibras duras, que reforçam os polímeros são pressionadas e deslizam contra estas mesmas superfícies, provocando a formação de sulcos de deslizamento (Boey et al. 2005).
- Erosão devido ao impacto das extremidades aguçadas das fibras de reforço, aquando da injecção, nas superfícies dos moldes, o que provoca o arrancamento de material (Bergstrom et al. 2001).
- Corrosão das superfícies expostas aos gases ou produtos resultantes da decomposição dos plásticos. O ataque químico pode ocorrer a partir da matriz polimérica ou de quaisquer outros aditivos, especialmente se as temperaturas atingirem valores de cerca de 250 ºC junto ao bico de injecção, dependendo do polímero injectado (Bull e Zhou 2001, Boey et al. 2005).

Outros problemas que podem ser verificados nos moldes de injecção de plásticos são o desgaste severo devido ao uso de materiais macios no molde, dificuldade de extracção das peças, do molde, e problemas de enchimento incompleto do molde (Bienk e Mikkelsen 1997).

O desgaste abrasivo pode também ser verificado na peça moldada, na zona em contacto com as buchas. Este mecanismo ocorre durante a extracção da peça, do molde, quando as forças de extracção, devidas ao contacto entre a superfície lateral da bucha e o produto moldado, são elevadas.

Estes diferentes tipos de desgaste dependem de vários aspectos, entre os quais se destacam as propriedades dos materiais do polímero e do molde, as condições de injecção e a geometria do molde, na medida em que o tipo de desgaste varia ao longo da superfície moldante, dependendo da forma como esta interage com o fluxo polimérico.

Tabela 2-2 Quadro resumo dos principais problemas tribológicos que afectam os moldes de injecção de plásticos (adaptado de Bienk e Mikkelsen 1997)

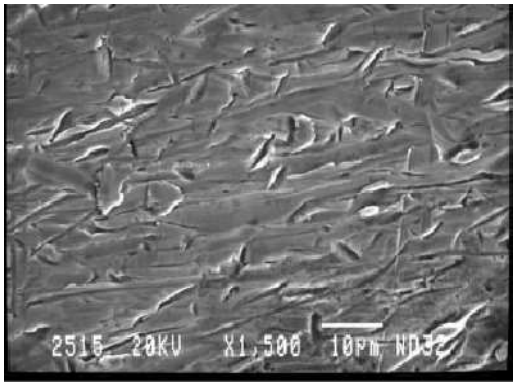
Tipo de problema	**Causa**	**Zonas sujeitas**
Desgaste adesivo	Contacto das peças do molde em movimento relativo	Todas as peças em movimento relativo
Acumulação de material plástico, no molde	Afinidade entre os produtos provenientes dos plásticos e o material do molde	Todas as zonas em contacto com os produtos provenientes dos plásticos
Desgaste abrasivo	Partículas abrasivas (fibras e corantes) que compõe os plásticos	Todas as peças em contacto com o fluxo de plástico, líquido ou sólido: fusos, cavidades, buchas, etc.
Desgaste corrosivo	Gases corrosivos ou produtos da decomposição dos plásticos	Todas as peças em contacto directo com os plásticos ou gases corrosivos: cavidades, machos e especialmente as saídas de ar
Desgaste severo devido ao uso de materiais macios	As causas mencionadas anteriormente, agravadas pelo facto do material ser macio	Todas as peças em material macio tal como ligas de alumínio, cobre ou aço macio
Dificuldade de extracção das peças, do molde	(a) Design do molde inapropriado; (b) Elevada afinidade do material da ferramenta com o material plástico	Peças em contacto com o produto final: cavidades e machos
Enchimento incompleto do molde	(a) Design do molde inapropriado; (b) Parâmetros do processo inadequados; (c) Elevado atrito entre as superfícies do molde e do plástico	Cavidades e machos

De um modo geral, a taxa de desgaste aumenta com a temperatura. No caso de polímeros reforçados com fibras de vidro, para valores inferiores a 200 ºC, o desgaste é causado pelo contacto das superfícies do molde com as fibras de vidro localizadas à superfície das partículas sólidas do

granulado. A temperaturas mais elevadas, o granulado fundido é comprimido contra as superfícies, permitindo que as fibras localizadas no seu núcleo fiquem expostas. Como o contacto é feito por um maior número de fibras, o desgaste aumenta (Boey et al. 2005). A Tabela 2-2 apresenta um quadro resumo dos principais problemas tribológicos que afectam os moldes de injecção de plásticos.

Na moldação por injecção, além de boas propriedades de resistência ao desgaste e à corrosão, um molde de injecção de plásticos deve ter boa capacidade de desmoldação. Este aspecto está directamente relacionado com a tensão superficial entre a superfície revestida e o polímero amolecido (Wang e Chiu 2001).

Bergstrom et al. (2001) estudaram o comportamento ao desgaste de moldes de injecção de plásticos, em aço IMPAX (AISI P20 modificado), não revestido nem sujeito a qualquer tratamento de superfície, além do polimento após a maquinagem. Neste estudo, efectuado a partir de postiços inseridos no molde, o material injectado foi polipropileno reforçado com 40% (em peso) de fibras de vidro curtas. No final dos ensaios, o estado das superfícies moldantes revelou o desgaste abrasivo como principal mecanismo de desgaste, evidenciado pela deformação plástica exibida na Figura 2-5, assim como a remoção de material devida ao impacto das partículas duras.

a) 

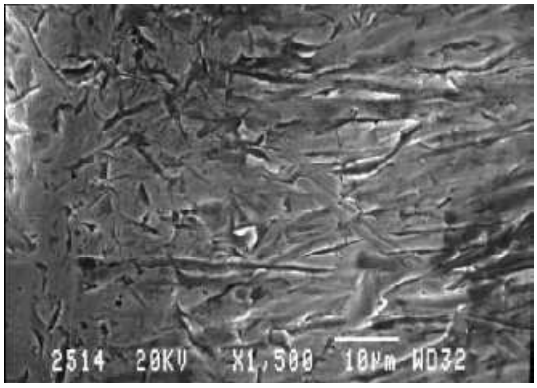
b) 

Figura 2-5 Imagens SEM da superfície de um aço IMPAX (AISI P20 modificado), onde se pode observar a) desgaste abrasivo e b) marcas devidas ao impacto das fibras, verificado na moldação por injecção de PP reforçado com 40% de fibras de vidro curtas, após 4500 ciclos (adaptado de Bergstrom et al. 2001)

As fibras duras e com as extremidades, por vezes, aguçadas, durante a passagem pela superfície moldante, deixam "sulcos" e indentação, conforme pode ser observado na Figura 2-5 a), ou marcas devido ao impacto das extremidades das fibras, conforme Figura 2-5 b). A quantidade e distribuição destas marcas de desgaste dependem das i) condições de injecção, ii) das propriedades do material do molde, e iii) da zona do molde, uma vez que as condições do fluxo polimérico, nomeadamente a inclinação das fibras relativamente à superfície, variam consoante a geometria do mesmo. Estes

aspectos incluem a maior ou menor dimensão dos canais do molde, a curvatura das superfícies, entre outros.

2.4.2 **Técnicas de melhoria da resistência ao desgaste de moldes**

Nos processos de moldação por injecção de plásticos, o aumento da resistência ao desgaste dos moldes é um aspecto de extrema importância uma vez que promove o aumento da vida destes e, consequentemente, a redução dos tempos de paragem para eventuais operações de manutenção (Dearnley 1999). Este aumento de resistência ao desgaste corresponde, geralmente, a uma diminuição do atrito entre o material injectado e as superfícies do molde. Nestes processos, a manutenção de forças de atrito reduzidas durante a fase de extracção da peça no final de um ciclo de injecção, permite a redução do consumo de energia e a melhoria da qualidade das peças injectadas.

Ao longo dos tempos, têm sido usadas diversas técnicas para aumentar a resistência ao desgaste dos moldes de injecção de plásticos. Entre estas encontram-se os tratamentos térmicos, a nitruração, os revestimentos obtidos por projecção térmica, vulgarmente designados por HVOF (High Velocity Oxy-Fuel) (Bull e Zhou 2001), os revestimentos metálicos como a electrodeposição de crómio ou de níquel com fósforo (NiP) (Bergstrom et al. 2001, Rossi et al. 2002), e a deposição de filmes à base de nitretos ou carbonetos, entre outros, efectuada por processos físicos (PVD), ou químicos (CVD) (Rossi et al. 2002, Bull e Zhou 2001).

A nitruração, comparativamente à deposição de crómio, apresenta dureza mais elevada, tendo também boa ductilidade. A técnica de projecção térmica HVOF produz um revestimento metálico denso, cujas propriedades físicas são superiores às obtidas pela técnica de deposição de crómio duro. Entre estas propriedades, destacam-se a resistência ao desgaste e à corrosão, e a elevada adesão ao material de base (Bull e Zhou 2001).

Rossi et al. (2002) ensaiaram o processo de implantação de iões de azoto por imersão num plasma. Este processo de tratamento de superfície, semelhante à nitruração, mas com valores de pressão, temperatura e voltagem inferiores, apresenta a vantagem de melhorar as propriedades das superfícies de materiais que não podem ser tratados pelas técnicas convencionais (Collins et al. 1996 e 1998). Uma outra vantagem deste processo é a ausência de distorção do material, devido à menor temperatura do processo (Fewell et al. 2000).

Os vários revestimentos de superfície usados para a redução do desgaste deste tipo de moldes podem apresentar diferentes funções tais como lubrificante (MoS_2), resistência ao desgaste (TiN, TiC, TiCN, CrN, HfN e ZrN), ou barreiras antidifusão (Al_2O_3). Estes filmes provocam alterações no atrito, no comportamento ao desgaste, à corrosão, à resistência a temperaturas elevadas e ao choque térmico.

Revestimentos PVD como o TiN e CrN têm sido amplamente utilizados devido à sua elevada resistência ao desgaste. No entanto, devido à ocorrência de problemas de adesão "metal pick-up e sticking" em processos de moldação por injecção, houve necessidade de recorrer à utilização de filmes com outras propriedades tribológicas (Wang et al. 1999).

Bienk et al. (1995), ensaiaram a resistência ao desgaste dos filmes TiN, TiAlN, TiCN e CrN, depositados por PVD *magnetron sputtering*. Após os testes efectuados num tribómetro *pin-on-disc*, foi verificado que o filme TiAlN apresentou melhor comportamento, ao contrário do mais macio e mais dúctil CrN, que apresentou os piores resultados.

Como já foi referido no ponto 2.4.1, a corrosão constitui um dos problemas que podem ser encontrados nos moldes de injecção de plásticos. Revestimentos convencionais como o TiN e o CrN promovem uma resistência à corrosão limitada devido à porosidade intrínseca que expõe localmente o substrato, podendo limitar o uso dos aços que apresentam elevada dureza após o tratamento térmico mas baixa resistência à corrosão. Testes realizados por Vencovsky et al. (1998) revelaram duas soluções com resultados satisfatórios, relativamente ao revestimento monocamada de CrN: aplicação por electrodeposição de uma camada intermédia de NiP e uma camada exterior de CrN por PVD, e aplicação de uma camada dupla de CrN por PVD deposição iónica, sendo as duas camadas depositadas com diferente temperatura. No primeiro caso, foi verificado que a presença da camada intermédia de NiP não influenciou a dureza do filme mas reduziu consideravelmente a adesão da camada de CrN. A maior resistência à corrosão do filme composto por duas camadas poderá ser devida à superior espessura do filme e/ou ao efeito multicamada (Vencovsky et al. 1998).

Revestimentos de CrN depositados por PVD *magnetron sputtering*, aplicados ao aço AISI P20 polido - aço geralmente usado em moldes de injecção de plásticos - provocam uma redução significativa das forças de atrito durante a fase de extracção da peça, do molde, comparativamente ao mesmo sem qualquer revestimento ou revestido com TiN ou MoS_2. Isto apesar do revestimento de CrN provocar um ligeiro aumento da rugosidade da superfície, provoca também maior molhabilidade (Dearnley 1999).

Boey et al. (2005) compararam o comportamento de um revestimento de DLC com um tratamento de superfície híbrido, composto pela deposição de azoto por implantação iónica numa superfície previamente nitrurada, tendo concluído que o primeiro apresentou resultados excelentes, apesar do tratamento híbrido também ter revelado um bom desempenho, mesmo no caso de polímeros reforçados com fibras de vidro.

O desgaste abrasivo verificado na peça moldada, na zona em contacto com as buchas, que ocorre durante a extracção da peça, do molde, quando as forças de extracção são elevadas, pode ser minimizado ou mesmo eliminado mediante a aplicação de agentes desmoldantes, o que nem sempre é recomendável devido à possibilidade de adesão desse agente ao produto moldado (Sasaki et al. 2000).

Outra forma de reduzir ou mesmo eliminar este tipo de desgaste, é através da diminuição da rugosidade da superfície das buchas já que, na moldação por injecção, estas forças geralmente diminuem com a redução da rugosidade das superfícies do molde. No entanto, Sasaki et al. (2000) verificaram que, no caso do material a injectar ser um polipropileno, para valores da rugosidade média aritmética (R_a) inferiores a cerca de 0.2 μm, essas forças aumentam, conforme ilustrado na Figura 2-6.

Segundo Sasaki et al. (2000), este fenómeno do aumento da força de extracção com a diminuição da rugosidade, sugere a existência de forças de extracção superiores às devidas ao contacto entre a superfície lateral da bucha e o produto moldado. Tratando-se de contacto entre corpos sólidos, a explicação para a existência destas forças passa pela maior área de contacto efectivo, que permite a prevalência dos efeitos adesivos (forças de superfície de curto alcance) actuando numa área maior.

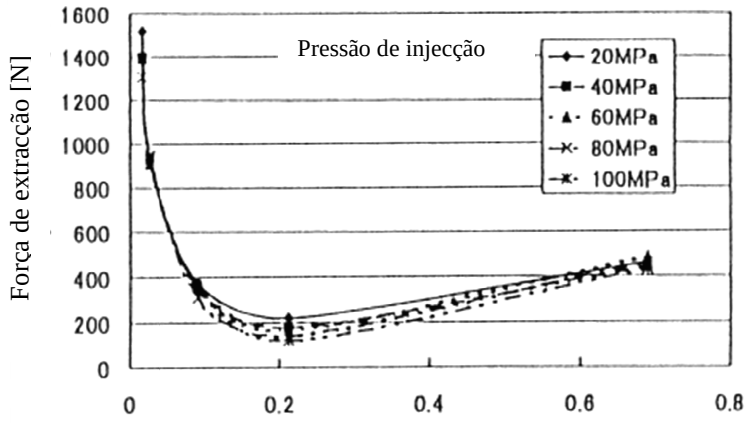


Figura 2-6 Relação entre a rugosidade da bucha e a força de extracção na moldação por injecção de polipropileno (PP) (adaptado de Sasaki et al. 2000)

Na moldação por injecção, a redução das forças de extracção pode também ser feita mediante a aplicação de revestimentos de superfície. Sasaki et al. (2000) efectuaram um estudo experimental para avaliar quantitativamente essas forças para alguns revestimentos (TiN, CrN, Cr, WC/C e DLC), depositados sobre aço-ferramenta para trabalho a frio SKD11. Na Tabela 2-3 estão indicadas algumas características dos diversos filmes.

Tabela 2-3 Características dos revestimentos ensaiados (adaptado de Sasaki et al. 2000)

Tipo de amostra	**Dureza** [HV]	**Espessura** [μm]	**Rugosidade superficial** [μm]
Não revestida	-	-	0.036
TiN	2000	2.7	0.031
CrN	1800	2.5	0.031
WC/C	1100	1.3	0.022
DLC	3500	1.0	0.018

Conforme pode ser observado na Figura 2-7, para o caso do polipropileno (PP), o revestimento WC/C foi o que apresentou forças de extracção mais reduzidas (~500 N), em oposição ao DLC (~900 N) que, por sua vez, apresentou um valor muito semelhante ao aço não revestido.

Estes testes efectuados por Sasaki et al. (2000), permitiram verificar que, para as mesmas condições de ensaio, os valores da força de extracção, podem variar consideravelmente, em função do revestimento de superfície adoptado.

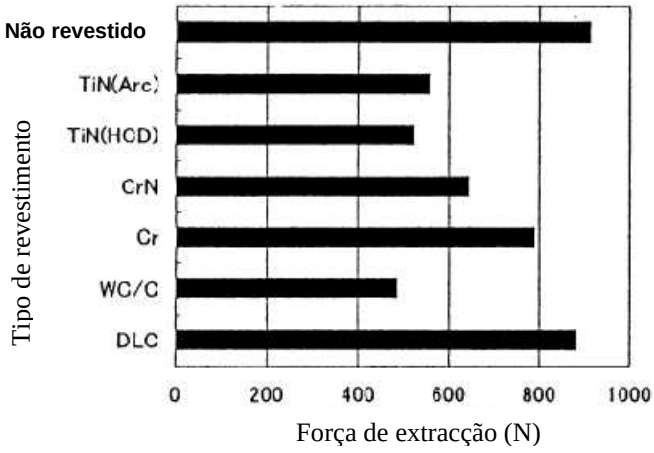


Figura 2-7 Força de extracção na moldação por injecção de polipropileno para vários tipos de revestimentos (adaptado de Sasaki et al. 2000)

Nos processos de moldação por injecção têm sido aplicados vários revestimentos nas superfícies dos moldes. A selecção do revestimento mais apropriado para um determinado molde depende do conhecimento que o projectista possui da interacção entre a superfície moldante e o material plástico durante o processo de moldação. Esta interacção, por sua vez, está relacionada com a rugosidade superficial do molde, o seu revestimento, se existir, os parâmetros do processo e as propriedades do plástico tal como o módulo de elasticidade, energia de superfície, entre outras (Stappen et al. 2001).

Stappen et al. (2001) desenvolveram um equipamento laboratorial que simulava um processo de moldação por injecção de poliuretano e media as forças necessárias à extracção da peça, do molde. Neste teste, efectuado com um molde sem qualquer revestimento e outros dois revestidos com TiN e CrN, foi verificado que a força necessária à extracção da peça, no caso do molde não revestido, foi de 7757 N, enquanto nos moldes revestidos com TiN e CrN as forças máximas verificadas foram de 2810 e de 415 N, respectivamente. Estes resultados revelam claramente a importância que os revestimentos desempenham na redução das forças necessárias à extracção das peças, do molde.

Wang et al. (1999) ensaiaram o revestimento de Cr_3C_2, com 3 μm de espessura, depositado por evaporção no vácuo e por *unbalanced magnetron sputtering*, para garantir uma melhor adesão na interface filme/substrato, tendo concluído ser um tipo de revestimento com boas características para o processo de moldação por injecção de plásticos.

O ensaio de adesão efectuado por *scrath test* ao revestimento de Cr_3C_2, revelou um modo de falha do tipo coesivo, correspondente a uma carga crítica de 55 N e uma microdureza de 2100 HV (25g).

Entre outros revestimentos, o de CrN depositado pelo processo de deposição catódica foi considerado como um substituto do de crómio duro devido às suas propriedades tribológicas. Quando exposto a elevadas temperaturas, o CrN forma uma camada fina, densa e dura, de Cr_2O_3, resistente à corrosão e com propriedades lubrificantes. Por outro lado, este filme fino apresenta problemas graves de adesão em substratos de aço devido às suas elevadas tensões residuais e problemas de delaminação (Wang e Chiu 2001).

Em 2001, Wang e Chiu testaram o revestimento duplo de Cr_2O_3/CrN, depositado por PVD *magnetron sputtering*, sobre um substrato de aço rápido AISI M2, composto por uma camada exterior de Cr_2O_3 com 0.3 μm de espessura, depositada sobre uma camada de CrN com 2.6 μm de espessura. Este filme, comparativamente aos revestimentos monocamada de CrN, CrC e Cr_2O_3, apresentou propriedades mecânicas superiores, para aplicações em moldação por injecção de plásticos, tendo sido verificada

uma boa adesão entre as duas camadas que compõe o filme, elevada microdureza, boas características de desmoldação e uma vida do revestimento de, pelo menos, duas vezes a vida do revestimento de CrN convencional. Neste filme, a camada exterior funciona como lubrificante e agente de desmoldação, enquanto a camada inferior promove a adesão com o substrato.

Na Tabela 2-4 estão indicados os valores de microdureza e de carga crítica (L_c) para revestimentos à base de Cr. O reduzido valor de carga crítica, obtido nos ensaios de adesão (*scratch test*), pode ser atribuído a problemas de adesão na interface entre as duas camadas que compõe o filme.

Tabela 2-4 Microdureza e Carga crítica verificada em revestimentos à base de Cr (adaptado de Wang e Chiu 2001)

Tipo de amostra	**Dureza** [HV_{25g}]	**Carga crítica L_c** [N]
Não revestido AISI M2-HSS	870	-
Cr	900	-
CrN	2000	79
CrC	2100	55
Cr_2O_3	2100	-
Cr_2O_3/CrN	2534	75

A vida dos revestimentos resulta de uma combinação de diversos factores, entre os quais se destacam os diferentes coeficientes de atrito, a dureza e a adesão dos filmes que o compõe. Os ensaios tribológicos, efectuados num tribómetro contra uma esfera de WC, revelaram que o revestimento composto Cr_2O_3/CrN, apresentou uma vida entre cerca de duas e sete vezes mais longa que o CrN. Por outro lado, como agente desmoldante, este composto apresentou um desempenho muito inferior ao CrN, devendo-se este facto às propriedades de superfície do Cr_2O_3.

Cunha et al. (2002) estudaram o comportamento mecânico e tribológico dos revestimentos cerâmicos CrN, TiN e Ti/CrN, depositados por PVD *magnetron sputtering*, na moldação por injecção de poliamida 6.6, reforçada com 35% (em peso) de fibras de vidro.

Os revestimentos PVD dão, por vezes, origem ao aparecimento de defeitos típicos tais como poros ou agregados que afectam significativamente a protecção destes revestimentos, principalmente em ambientes onde possa ocorrer ataque químico. Foram tentadas várias soluções tais como a deposição de uma camada intermédia entre o substrato e o revestimento à base de nitretos, produzindo deste modo, revestimentos multicamada, com duas camadas e revestimentos graduados (variação gradual de

composição ao longo da sua espessura). A combinação da resistência ao desgaste e à corrosão é necessária para proteger as superfícies durante o processamento dos plásticos.

Neste artigo foi concluído que revestimentos monocamada de CrN e TiN, quando submetidos ao ensaio de micro-abrasão num tribómetro "*pin-on-disc*", apresentam coeficientes de desgaste, duas a quatro ordens de grandeza menores do que os revestimentos multicamada Ti/CrN. A oxidação das superfícies foi também menor nos revestimentos monocamada. Entre estes dois revestimentos, o CrN foi o que revelou melhor desempenho e o que apresentava menor coeficiente de atrito. A razão para este resultado pode ser atribuída à combinação da elevada dureza do revestimento - cerca de 23.8 GPa contra 13.5 GPa do Ti - com possíveis problemas de falta de adesão do revestimento multicamada Ti/CrN.

No processamento de plásticos, os revestimentos PVD à base de nitretos apresentam uma resistência à corrosão superior, sendo a resistência ao desgaste duas ordens de grandeza maior do que os substratos protegidos pelos processos convencionais, tais como o tratamento térmico, nitruração da superfície ou electrodeposição de uma camada de crómio duro. Destes últimos, o tratamento térmico é aquele que apresenta menor resistência ao desgaste. Nos revestimentos multicamada foi verificado um número muito menor de pontos de corrosão do que nos revestimentos monocamada, após o processamento dos plásticos.

Mendibide et al. (2006) realizaram um estudo com vista a determinar o interesse, do ponto de vista tribológico, em depositar TiN/CrN com uma estrutura multicamada. Para o efeito, estudaram a resistência ao desgaste de revestimentos nanoestruturados de TiN/CrN, em que as camadas de TiN e CrN, com 16 e 24 nm, respectivamente, se encontravam dispostas alternadamente. Dois filmes monocamada de TiN e de CrN, depositados nas mesmas condições, foram usados como referência. Como substrato foi usado um aço-ferramenta AISI M2, endurecido por tratamento térmico (65 HRc) e polido. O filme de TiN/CrN revelou uma resistência ao desgaste duas vezes superior ao de TiN que, por sua vez, apresentou um comportamento melhor do que o de CrN.

Imbeni et al. (2001) compararam o comportamento ao desgaste de quatro revestimentos PVD multicamada, resultantes da combinação de filmes à base de nitretos: TiN, Ti_2N, TiCN e TiAlN. Após os testes realizados num tribómetro de esfera rotativa, foi verificado que o filme de TiCN foi o que apresentou melhor resistência ao desgaste abrasivo, devido à sua mais elevada dureza. Foi também avaliada a deposição por *sputtering* de uma camada de MoS_2 no topo das camadas à base de nitretos, tendo sido verificado um melhor comportamento ao desgaste abrasivo.

2.5 **Revestimentos**

2.5.1 **Introdução**

Os processos de revestimento podem ser agrupados em quatro categorias, de acordo com o método de deposição: gasosos, em solução, fundidos ou sólidos. Por sua vez, as principais técnicas relativas aos processos de deposição por via gasosa, dividem-se em processos químicos em fase vapor (*Chemical Vapour Deposition* – CVD) e processos físicos em fase vapor (*Physical Vapour Deposition* – PVD) (Rickerby e Matthews 1991). Neste capítulo é feita uma abordagem às diversas técnicas de revestimento de superfícies por PVD, uma vez que são as actualmente utilizadas no revestimento de moldes de injecção de plásticos, tema deste trabalho.

2.5.2 **Materiais usados nos revestimentos**

Na indústria de moldes para injecção de plásticos, os materiais mais utilizados para o revestimento das superfícies são, por ordem crescente de ponto de fusão, os nitretos, os óxidos e os carbonetos. Os mais comuns são o nitreto de titânio (TiN), a alumina (Al_2O_3), o carboneto de titânio (TiC), os carbonitretos, o nitreto de silício (Si_3N_4) e o nitreto de háfnio (HfN). Na Tabela 2-5 são apresentadas algumas características de diferentes camadas intermédias e de revestimentos (Ribeiro 2006).

Tabela 2-5 Microdureza e ponto de fusão de alguns materiais cerâmicos (adaptado de Trent e Wright 2000)

Tipo	Material	Microdureza (HV)	Ponto de fusão (ºC)
Nitretos	TiN	2300	2950
	ZrN	1500	2982
	HfN	1600	3387
	VN	1500	2177
	NbN	1400	2204
	TaN	1600	3093
	CrN	1100	1500
Carbonetos	TiC	2900	3067
	WC	2100	2776
	HfC	2700	3928
	TaC	2500	3983
Boretos	TiB_2	3370	2980
	ZrB_2	3000	---
Óxidos	Al_2O_3	2000	3720
	Cr_2O_3	2000	---
	TIO	1800	3340
	ZrO_2	1600	5010

2.5.3 **Revestimentos multicamada**

A necessidade de melhorar o desempenho de ferramentas de corte e de moldes levou a que os filmes depositados evoluíssem de mono para multicamada tendo estes propriedades mecânicas e tribológicas superiores (Liu et al. 2008). Entre estes, encontram-se os compostos por uma camada intermédia à base de nitretos, entre o substrato e o filme (Herranen et al. 1998, Cunha et al. 1999, Cunha et al. 2000), assim como revestimentos com variação gradual de composição (Voevodin et al. 1996 e 1997, Chen et al. 2008a e 2008b). Segundo Holmberg e Matthews (1994), há três razões principais que justificam o uso destes tipos de revestimentos:

- Camadas na zona da interface: estas camadas são utilizadas para melhorar a adesão do filme ao substrato assim como para assegurar uma transição suave entre as propriedades do filme e do substrato na zona da interface.
- Grande número de camadas: A deposição de várias camadas finas, com diferentes propriedades mecânicas, pode alterar o estado de tensões na superfície assim como as condições para a propagação de fissuras.
- Camadas com diferentes propriedades: As propriedades da superfície podem ser melhoradas pela deposição de diferentes camadas que, separadamente, produzam diferentes efeitos na superfície. Entre estes estão a resistência à corrosão, resistência ao desgaste, isolamento térmico, condutividade eléctrica, barreira anti-difusão e adesão ao substrato.

2.5.4 **Vantagens dos revestimentos**

A resistência ao desgaste dos moldes de injecção de plásticos e, consequentemente, a vida de um molde pode ser fortemente incrementada por meio da aplicação de revestimentos de superfície através das técnicas de deposição física em fase vapor (PVD). Estes revestimentos apresentam certas vantagens, entre as quais se destacam:

- Redução dos custos de produção. O aumento da vida dos moldes de injecção de plásticos reflecte-se num menor número de paragens para manutenção, o que conduz a um aumento de produtividade e, consequentemente, a uma redução dos custos de produção.
- Redução ou eliminação do uso de lubrificantes. Os revestimentos PVD promovem uma redução do atrito, possibilitando assim a eliminação completa do uso de agentes lubrificantes, contribuindo deste modo para a preservação do ambiente.
- Aumento da resistência ao desgaste. Os materiais injectados são, por vezes, muito abrasivos (caso dos plásticos reforçados com fibras).

- Melhor enchimento das cavidades. A redução do atrito promove uma melhor fluidez do material e, por consequência, um melhor enchimento das cavidades do molde. Este facto permite a obtenção de peças com menor distorção e melhor acabamento superficial, reduzindo a taxa de rejeição.
- Maior facilidade de limpeza. Os depósitos que se formam após um processo de injecção são reduzidos, podendo ser facilmente removidos.

Bienk e Mikkelsen (1997) sugeriram possíveis soluções de acordo com os mecanismos de desgaste verificados nos moldes de injecção de plásticos:

- Desgaste adesivo: aplicação de revestimentos PVD de TiAlN ou de CrN
- Desgaste abrasivo moderado: deposição de azoto por implantação iónica
- Desgaste abrasivo severo: revestimento PVD com elevada resistência ao desgaste
- Desgaste corrosivo nas saídas de ar, cavidades e machos: deposição de crómio por implantação iónica ou uma camada de CrN aplicada por PVD
- Desgaste severo devido ao uso de materiais macios, no molde: revestimentos de Crómio por PVD
- Dificuldade de extracção de peças, do molde: diminuição da afinidade através da deposição de azoto por implantação iónica ou revestimento PVD
- Adesão de material plástico à superfície do molde: A mesma solução indicada para o desgaste corrosivo e o problema de extracção das peças, do molde.
- Enchimento incompleto do molde: Revestimento que promova redução de atrito, dependente do material plástico injectado.

2.5.5 **Técnicas de deposição: O processo PVD**

Os métodos de deposição PVD podem ser divididos de acordo com o tipo de energia que usam no processo: energia térmica ou mecânica. No primeiro caso incluem-se as técnicas de evaporação no vácuo (*vaccum evaporation*) e deposição iónica (*ion plating*), enquanto o segundo diz respeito à técnica de projecção catódica, normalmente designada por *sputtering*.

Qualquer que seja o processo de deposição PVD, a técnica consiste basicamente na transformação em estado vapor do material a depositar (numa câmara de vácuo), transporte até ao substrato (activado por meio de um plasma) e condensação deste em camadas atómicas sucessivas. Estas diversas camadas formam um filme fino sólido na superfície do substrato cuja espessura é determinada pelo tempo de deposição. A principal diferença entre estes processos está na forma através da qual o material é transformado em fase vapor. No caso da evaporação no vácuo ou deposição iónica o material é evaporado por acção de calor enquanto no caso do *sputtering*, o material é vaporizado por

bombardeamento iónico, entre os iões ionizados do gás (geralmente o árgon) e os átomos que constituem o material do alvo.

O PVD permite depositar uma grande variedade de metais puros, ligas e uma série de compostos cerâmicos tais como nitretos, óxidos e carbonetos. As temperaturas do substrato, que variam entre 20 e 500 ºC, possibilitam a deposição na maior parte dos aços rápidos, cuja temperatura crítica é superior a 550 ºC (temperatura a que se dá o revenido do material), o que constitui uma das mais importantes características deste processo (Ribeiro 2006), e o distingue do processo CVD, que necessita normalmente de temperaturas compreendidas entre 500 e 1000 ºC.

Este processo de deposição é composto pelas seguintes etapas: limpeza das peças a revestir (substratos) num equipamento de limpeza por ultra-som, montagem nos dispositivos de suporte, introdução das mesmas na câmara de vácuo, realização de vácuo, limpeza das peças por bombardeamento iónico, aquecimento dos substratos, deposição propriamente dita, arrefecimento e descarregamento da máquina.

2.5.5.1 **Evaporação no vácuo**

É considerado o processo de revestimento PVD mais versátil. O processo usa a evaporação para gerar um plasma altamente ionizado, o que permite a aplicação de revestimentos em substratos, com boa adesão, a baixa temperatura (Cyviene et al. 2005). A Figura 2-8 representa de forma esquemática o processo de deposição por evaporação no vácuo.

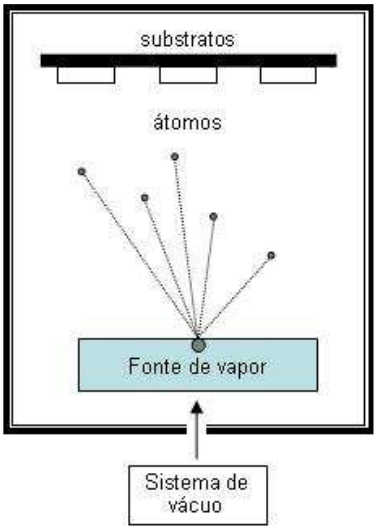


Figura 2-8 Representação esquemática do processo de revestimento por evaporação no vácuo

No processo de evaporação no vácuo (*vacuum evaporation*), o material é sublimado com recurso a energia térmica, atingindo o substrato sem colidir com as moléculas gasosas presentes na câmara de deposição. Neste processo, a pressão da câmara de vácuo deve variar entre 10^{-5} e 10^{-9} Torr, dependendo do nível de pureza desejado para o filme. Com efeito, a 10^{-4} Torr ainda se verifica a existência de partículas que podem contaminar o filme. Para que seja obtida uma taxa de deposição elevada, o material vaporizado deve atingir uma temperatura onde a pressão do vapor seja igual ou superior a 10 mTorr (Mattox 1998).

Os filmes finos depositados por este processo apresentam, como principais vantagens, a forte adesão ao substrato e a elevada taxa de deposição e, como inconveniente, a elevada rugosidade devido ao tamanho das partículas "arrancadas" dos alvos. Nestes filmes, as tensões residuais são geralmente de tracção. Tensões compressivas são verificadas apenas nos casos em que a deposição é efectuada a elevada temperatura (Mattox 1998).

2.5.5.2 **Deposição iónica**

Na técnica designada por deposição iónica (*ion plating*), o substrato é polarizado negativamente por uma corrente eléctrica de modo a intensificar a força de atracção do material vaporizado para o substrato. Esta técnica introduziu alguns benefícios ao processo PVD, sendo os principais a melhor adesão revestimento/substrato, menores temperaturas de deposição e melhor controlo da estrutura do filme, o que tornou possível a deposição de ligas multi-camada, nanocamadas e camadas com gradiente de composição (Ribeiro 2006).

Este maior controlo da composição e das propriedades do filme depositado são conseguidos com recurso ao bombardeamento de iões do próprio material depositado, ou iões de gases raros ou reactivos. Neste caso os iões bombardeados são formados num dispositivo exterior ao sistema e o processo denomina-se deposição assistida por feixe de iões (*Ion Beam Assisted Deposition* – IBAD).

2.5.5.3 **Projecção Catódica (*Sputtering*)**

Nesta técnica de deposição PVD, em que é utilizada a energia mecânica, os átomos da superfície do alvo são ejectados através do bombardeamento de iões de um gás raro (geralmente árgon) e transportados no seio de um plasma até à superfície a revestir onde se dá a condensação. Esse arrancamento de partículas do alvo (material a vaporizar) é devido à colisão de iões produzidos que, devido à carga eléctrica que possuem, são atraídos por este. Por sua vez, as partículas ejectadas do

alvo, com movimento contrário ao das partículas incidentes, vão ser depositadas no substrato. Este processo apresenta um rendimento baixo uma vez que são necessários muitos iões incidentes para se obter uma partícula ejectada (Ribeiro 2006).

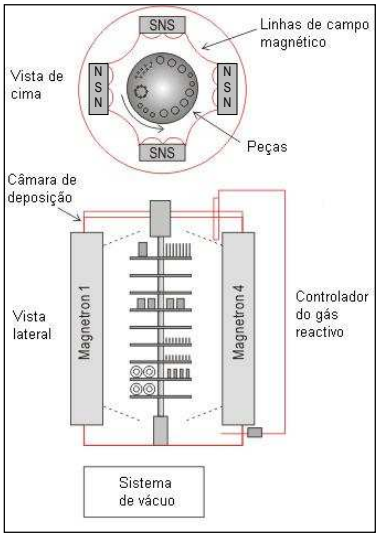


Figura 2-9 Representação esquemática do efeito magnetron

De modo a aumentar a taxa de deposição, foi desenvolvido o denominado "efeito *magnetron*", representado na Figura 2-9, e que consiste na introdução de magnetes artificiais na câmara de deposição gerando, deste modo, campos magnéticos. Estes, ao forçar os electrões secundários a um percurso em espiral, contribuem para o aumento do seu percurso linear e, consequentemente, para o aumento da probabilidade de ocorrência de colisão entre os electrões e os átomos do gás e posterior ionização.

No caso de se pretender a deposição de materiais cerâmicos tais como óxidos, carbonetos ou nitretos (Al_2O_3, TiC, TiN, etc.), existe a necessidade de controlar a composição química do depósito. Este controlo é possível mediante a utilização de 2 ou 3 alvos assim como da pressurização da câmara com um gás reactivo, designando-se o processo por projecção catódica reactiva ou *sputtering* reactivo. Esta técnica tem uma taxa de deposição superior ao *sputtering* referido anteriormente.

A Figura 2-10 representa esquematicamente o principal equipamento utilizado no processo de deposição PVD. Os geradores podem ser de Rádio Frequência (RF) ou de corrente pulsada (DC ou AC) no caso de materiais não-condutores, ou de corrente contínua (DC) no caso de materiais condutores.

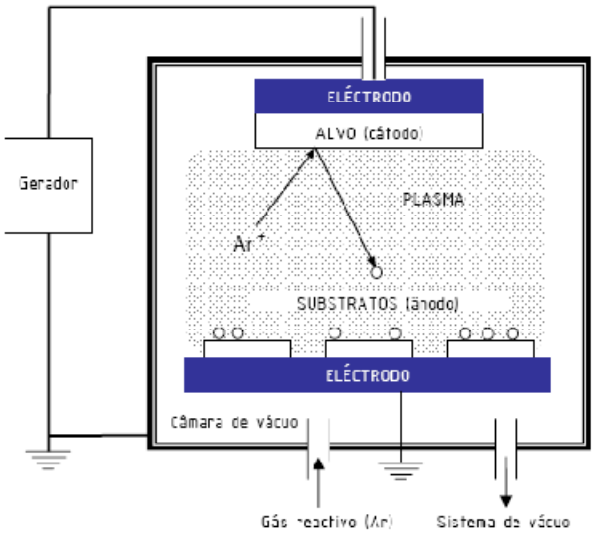


Figura 2-10 Representação esquemática do processo de deposição por sputtering reactivo

Numa máquina de *sputtering* as variáveis de controlo são as seguintes: potência, velocidade de bombagem do vácuo, pressão dentro da câmara, caudal e pressão parcial do gás de reacção, temperatura e grau de polarização do substrato e o nível de bombardeamento iónico da camada depositada (Bunshah 1994).

A forma como ocorre o crescimento de um filme, assim como o modo de nucleação, determina muitas propriedades tais como a densidade, morfologia da superfície e tamanho do grão (Mattox 1998). A Figura 2-11 representa o modelo de *Thornton*, que ilustra o modo como a estrutura de um revestimento pode variar em função da pressão e temperatura de deposição (Mattox 1998, Holmeberg e Matthews 1994).

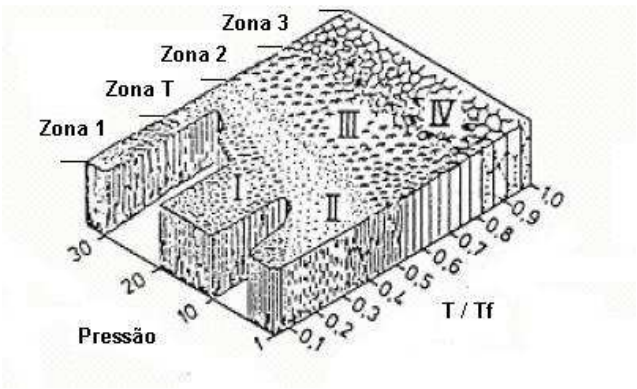


Figura 2-11 Representação esquemática da influência da temperatura do substrato e da pressão do gás na microestrutura do revestimento metálico, depositado por projecção catódica. T / Tf representa a relação entre a temperatura de deposição (K) e a temperatura de fusão do material a depositar (K) (Holmberg e Matthews 1994)

Nesta figura, a zona 1 corresponde a material depositado poroso, designado por "Pelo de carpete", a zona T, a uma zona de transição, a zona 2, a material denso tipo "Couve-flor" ou "Dente de coelho" e a zona 3, a material denso e recristalizado (com cristais equiaxiais). Cada uma destas morfologias está representada na Figura 2-12.

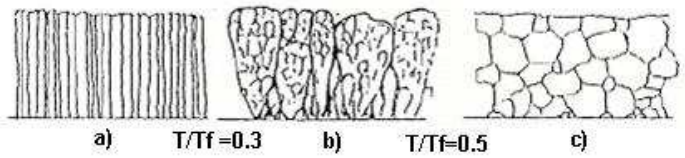


Figura 2-12 Morfologia encontrada em filmes depositados em fase vapor: a)"pelo de carpete", b) "dente de coelho", c) "policristalinos" (Ribeiro 2006)

Esta técnica, muito utilizada industrialmente, apresenta as vantagens seguintes:

- Dispensa a utilização de energia térmica uma vez que não é necessário fundir o material para que este se vaporize à baixa pressão existente na câmara, tornando possível a deposição de filmes de materiais refractários.
- A temperatura de deposição é baixa (20 a 500 ºC) em relação aos processos de evaporação no vácuo e deposição iónica, em que a temperatura varia entre 200 e 600 ºC.
- O material dos substratos pode ser polimérico ou outro material de baixo ponto de fusão.
- Possibilidade do controlo da taxa de deposição.
- Controlo da microestrutura (crescimento e orientação) dos filmes durante a deposição (Liu et al. 2008).
-

Apresenta, no entanto, os seguintes inconvenientes:

- A taxa de deposição é baixa comparativamente aos processos PVD em que o material é transformado em vapor por recurso à energia térmica.
- Em certas configurações, tais como arestas ou furos, pode haver dificuldade de obter uniformidade de espessura do filme depositado.
- Os alvos podem ser dispendiosos.
- Na deposição por *sputtering* reactivo a composição do gás deve ser cuidadosamente controlada de modo a evitar a contaminação do alvo.
- A maior parte da energia incidente no alvo é transformada em calor e este deve ser removido.
- Por vezes, os contaminantes gasosos são "activados" no plasma, o que torna a contaminação do filme mais gravosa do que no processo por evaporação no vácuo.
- Por vezes, produz tensões de compressão demasiado elevadas nos filmes (Liu et al. 2008).

2.6 Técnicas de análise e de caracterização de revestimentos

Das várias técnicas usadas para caracterizar revestimentos, vai ser feita, neste capítulo, uma abordagem às usadas na parte experimental deste trabalho.

2.6.1 Microscopia electrónica de varrimento (SEM)

A microscopia electrónica de varrimento (SEM - *Scanning Electron Microscopy*) é uma técnica que permite a observação e caracterização morfológica das superfícies de sólidos. Este tipo de microscópio possui dois modos de imagem: electrões secundários (SE - *Secondary Electrons*) e retrodifundidos (BSE - *Backscattered Secondary Electrons*), e está equipado com um sistema de aquisição e registo de imagem em formato digital. Estes equipamentos geralmente estão dotados de um sistema integrado de microanálise por raios-X (EDS - *Energy Dispersive Spectrometer*) que permite a análise da composição química de uma área seleccionada.

2.6.2 Microscopia de força atómica (AFM)

A microscopia de força atómica, geralmente designada por AFM – *Atomic Force Microscopy* ou por SFM - *Scanning Force Microscopy*, é uma técnica de microscopia de varrimento de resolução atómica, que permite a caracterização morfológica das superfícies a uma escala nanométrica, sendo também muito utilizada na medição da rugosidade das superfícies, permitindo leituras com elevada precisão.

Ao contrário da técnica usada anteriormente, designada por SFM - *Scanning Force Microscopy*, que apenas permitia a caracterização de materiais condutores ou semi-condutores, a AFM apresenta a vantagem de caracterizar praticamente todo o tipo de materiais tais como polímeros, cerâmicos, compósitos, vidros, materiais biológicos, entre outros.

Nesta técnica, um apalpador mecânico, com raio de ponta da ordem dos nanómetros, é pressionado contra a superfície a caracterizar, durante o seu varrimento, sendo este comandado por elementos piezoeléctricos que garantem a precisão dos movimentos. Durante este varrimento, efectuado linha a linha, em amostras cujas dimensões, geralmente, não excedem os 50x50 µm, o movimento vertical do apalpador é registado. De acordo com a interacção do apalpador e da superfície da amostra, esta técnica pode ser efectuada em modo de contacto ou de não-contacto.

2.6.3 **Difracção de raios-X (XRD)**

A técnica de difracção de raios-X, geralmente designada por XRD (*X-ray diffraction*), é uma das mais usadas na engenharia das superfícies, podendo fornecer informação sobre as fases, a estrutura cristalina e as tensões residuais de um determinado material (Holmberg e Matthews 1994). A avaliação destas tensões é de extrema importância, devido à forte influência que têm na adesão entre o substrato e o filme, sendo este um dos principais aspectos a considerar nos revestimentos.

Os filmes obtidos pela técnica PVD estão, geralmente, sujeitos a elevadas tensões internas residuais de compressão (Su et al. 1999). As tensões residuais correspondem às tensões que permanecem no material depois das forças externas, que as causaram, terem sido removidas. Nos revestimentos cerâmicos, estas tensões, que podem ocorrer devido ao processo de deposição ou às condições de serviço, são particularmente críticas em aplicações onde se verifiquem grandes diferenças entre as propriedades térmicas, mecânicas e estruturais entre o substrato e o revestimento (Scardi et al. 2004).

O princípio da técnica XRD é baseado na medida dos ângulos formados pelos raios difractados dos raios incidentes, que indicam a distância dos átomos no cristal e, consequentemente, a estrutura cristalina. Esta medida fornece também informação sobre eventuais deformações da superfície, o que permite, pela teoria da elasticidade (lei de *Hooke*), determinar o nível de tensões a que esta está sujeita. A Figura 2 15 representa o princípio do processo de análise por difracção de raios-X.

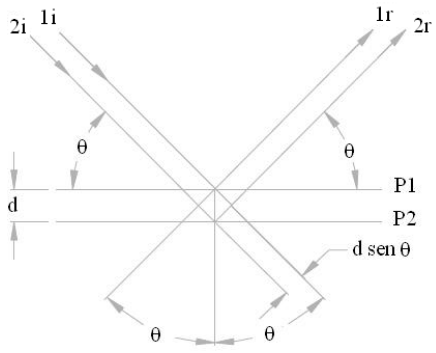


Figura 2-13 Representação esquemática do princípio do processo de difracção de raios-X

Na Figura 2-13, *1i* e *2i* representam os raios-X que incidem em dois planos paralelos da rede cristalina, P1 e P2, distanciados de *d*. O ângulo que estes raios fazem com os planos, designa-se por θ e *1r* e *2r*, os raios reflectidos. Se as ondas estiverem em fase, os raios-X reflectem-se com intensidade máxima. A diferença no passo entre *1i* e *1r* e entre *2i* e *2r* é um número inteiro que representa o comprimento de onda, designado por λ. A relação entre estas variáveis, definida em 1912 pelo físico

William Lawrence Bragg, é dada pela equação: $2d \operatorname{sen} \theta = n\lambda$. Esta lei de *Bragg* só se verifica quando dois feixes, que incidem em planos subsequentes, estão em fase - coincidência dos máximos e dos mínimos das duas ondas - o que corresponde a (n inteiro). Neste caso há difracção do raio incidente. Caso n não for inteiro, não se verifica qualquer difracção.

As análises efectuadas por difracção de raios-X em diversos materiais em bruto, ou sob a forma de monocristais, são armazenadas em bases de dados controladas pelo organismo científico, dedicado a apoiar a análise por difracção de raios-X, denominado ICDD® - *The International Centre for Diffraction Data*®. Os espectros destas análises padrão permitem a comparação com os espectros obtidos aquando da análise de materiais idênticos.

2.6.4 **Microanálise por sonda electrónica (EPMA)**

A Microanálise por sonda electrónica (EPMA - *Electron Probe Microanalysis*) é uma técnica não destrutiva que permite a análise elementar da superfície de uma amostra, com base na emissão de um feixe de electrões contra essa superfície e na espectroscopia dos raios-X difractados, efectuada por WDS (*Wavelength Dispersive Spectroscopy*). Como cada elemento que constitui a amostra possui um comprimento de onda característico, a composição química é facilmente determinada. À semelhança da técnica XRD, também esta se baseia na lei de *Bragg*.

2.7 Métodos de avaliação das propriedades mecânicas e tribológicas de revestimentos

2.7.1 Métodos de avaliação da adesão

Uma das técnicas mais usadas para medir a adesão dos revestimentos aos substratos é o teste de indentação deslizante, geralmente designada por *scratch test*. Nesta técnica, um indentador sujeito a uma força normal e crescente é forçado a deslizar sobre a superfície do filme até que ocorra a falha do revestimento, podendo esta ser de natureza coesiva ou adesiva. A natureza da falha depende de vários factores, entre os quais se destacam a espessura e a ductilidade do filme. Com efeito, se o aumento da espessura for acompanhado por um aumento das tensões internas, a adesão pode não ser adequada ao novo estado de tensão.

Nestes ensaios, é geralmente verificada a ocorrência dos dois tipos de falha referidos podendo, no entanto, ocorrer apenas um deles (Rodrigo e Ichimura 2001). Neste caso, o que se verifica com mais regularidade é o de natureza adesiva, revelado pela remoção do filme relativamente ao substrato. A carga à qual ocorre a primeira falha, independentemente da sua natureza, é definida por carga crítica (Hedenquist et al. 1990, Bull 1991).

No *scratch test*, os resultados obtidos dependem de vários factores, entre os quais se destacam o material do indentador, o seu acabamento superficial e a sua geometria, o acabamento e topografia da superfície do filme e a humidade relativa do ar durante os ensaios (Holmberg e Matthews 1994). De forma a aumentar o rigor e a sensibilidade destes equipamentos, foi desenvolvido um sistema para monitorizar o coeficiente de atrito através da emissão acústica. Foi também verificado que, para filmes de espessura inferior a 1μm, a falha do filme só é detectável pela variação do coeficiente de atrito.

De forma a melhorar a interpretação dos resultados obtidos nestes ensaios de adesão, Steinmann et al. (1987), estudaram a relação entre os parâmetros inerentes ao processo (velocidade de avanço do indentador, carga por unidade de comprimento, raio de ponta do indentador e desgaste do mesmo), e os extrínsecos ao processo (dureza do substrato, espessura do filme, rugosidade do substrato e do revestimento, coeficiente e força de atrito), tendo concluído que o valor de carga crítica (L_c) aumenta com o aumento da dureza do substrato e da espessura do filme, e com a redução do coeficiente de atrito. A rugosidade média aritmética (R_a) da superfície a ensaiar não deve ser superior a 0.3 μm (Steinmann et al. 1987).

2.7.2 **Métodos de avaliação da dureza e do módulo de elasticidade**

A dureza (*H*) e o módulo de elasticidade ou de *Young* (*E*), são duas propriedades mecânicas com forte influência no comportamento ao desgaste dos revestimentos (Holmberg e Matthews 1994). Do ponto de vista macroscópico, a dureza pode ser determinada pela razão entre a carga normal aplicada a um indentador de forma piramidal quadrangular e a área de contacto, correspondente à marca da indentação respectiva.

No caso de filmes finos, com espessuras de alguns micrómetros, a medida da dureza e da profundidade de penetração é efectuada por um processo designado por indentação dinâmica, podendo este ser dividido em ultramicroindentação ou nanoindentação, de acordo com a espessura do filme que, por sua vez, determina a profundidade de indentação e a carga a utilizar. Neste processo, uma carga da ordem dos mN é aplicada sobre um indentador de diamante de forma piramidal, contra as superfícies a estudar, sendo o ensaio realizado em quatro etapas: (i) aplicação da carga com uma força predeterminada até ser alcançado um valor máximo de carga; (ii) manutenção dessa mesma carga durante determinado tempo de modo a promover a acomodação do material; (iii) recuo do indentador devido à remoção da carga e; (iv) manutenção de uma carga mínima durante determinado tempo de modo a promover a correcção da deriva térmica do equipamento. Durante este ciclo, a relação entre a carga aplicada e o deslocamento do indentador é monitorizada continuamente e registada, permitindo o cálculo da dureza e, através da lei de Hooke, a determinação do módulo de Young do filme. A Figura 2-14 representa exemplos típicos dessas curvas para materiais com comportamento a) totalmente plástico, b) elasto-plástico e c) totalmente elásticos.

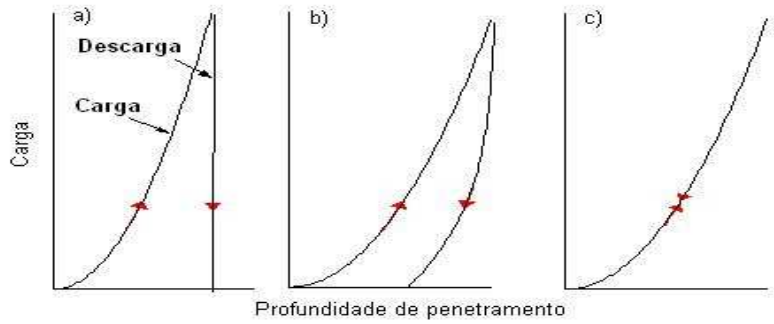


Figura 2-14 Curvas de carga / deslocamento em materiais a) totalmente plásticos, b) elasto-plásticos e c) totalmente elásticos

Na Figura 2-14, a) representa a ausência de recuperação elástica devido a deformações plásticas sofridas durante o processo de nanoindentação enquanto em b) ocorre um certo grau de recuperação; c) representa a situação que ocorre aquando da remoção da carga e recuo do indentador, em que o

material tende a recuperar a sua forma inicial. A recuperação elástica, após a remoção da carga, permite o cálculo aproximado do módulo de elasticidade do material.

De modo a evitar qualquer influência do substrato, o indentador deve penetrar apenas um décimo da espessura do filme (Dingremont et al. 1995, Chen e Bull 2009). A aplicação desta regra, requer que o sistema de indentação tenha elevada precisão, permitindo um controlo de carga com uma precisão nanométrica. A Figura 2-15 representa, de forma esquemática e simplificada, um equipamento de indentação dinâmica.

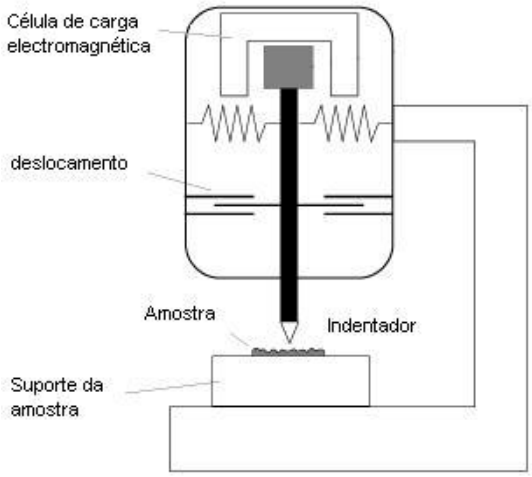


Figura 2-15 Representação esquemática e simplificada de um sistema de indentação dinâmica

Nestes sistemas, o indentador deve apresentar uma dureza significativamente superior ao material da amostra, além de uma geometria apropriada. Geralmente utilizam-se indentadores *Vickers*, de forma piramidal de base quadrada ou *Berkovich*, de forma piramidal de base triangular (Sakharova et al. 2009). O ângulo que cada um dos lados forma com um plano normal à base da pirâmide é de 68º, no caso do indentador *Vickers*, e de 65.3º no caso do indentador *Berkovich*. Com esta geometria, a área projectada de indentação é a mesma para ambos os indentadores, o que significa a mesma relação profundidade/área (Fischer-Cripps 2006). A geometria triangular facilita a obtenção de uma ponta mais aguçada, o que faz com que o indentador *Berkovich* seja o mais utilizado.

O processo de indentação dinâmica dá origem a uma curva de 'carga-descarga', também designada por curva 'carga-deslocamento', onde se encontram registados os valores que permitem a determinação de propriedades mecânicas como a dureza e o módulo de *Young* do material. Além destas duas propriedades, os filmes duros são, também, caracterizados pela sua deformação plástica, capacidade de recuperação elástica e seu módulo de *Young* reduzido, dado pela expressão $E_r=E/(1-\nu^2)$, onde E

representa o módulo de *Young* e ν, o coeficiente de *Poisson* (Leyland e Matthews 2000, Musil et al. 2002, Galvan et al. 2006). A Figura 2-16 representa um gráfico carga-deslocamento típico obtido num ensaio de nanoindentação.

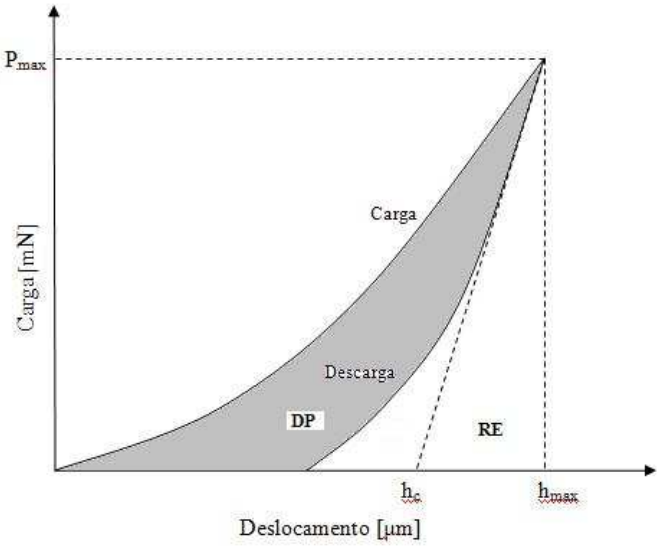


Figura 2-16 Representação esquemática de um gráfico carga-deslocamento obtida num ensaio de nanoindentação

A Figura 2-16 representa uma dessas curvas, onde está registada a carga máxima P_{max}, o deslocamento correspondente à carga máxima, h_{max} e a profundidade de contacto h_c. A área correspondente à zona entre as curvas de carga e descarga representa a energia dissipada no filme devido à deformação plástica (*DP*) e área identificada por (*RE*) representa a energia dissipada no filme devida à recuperação elástica.

A partir dos valores de dureza (*H*) e módulo de elasticidade reduzido (E_r) é possível calcular o rácio entre a dureza e o módulo de *Young* reduzido (H/E_r), que está relacionado com a capacidade do material para se acomodar às deformações elástica sofridas quando solicitado (Leyland e Matthews 2000), e o rácio H^3/E_r^2 que é directamente proporcional à resistência que o filme oferece à deformação plástica (Leyland e Matthews 2000, Musil et al. 2002, Galvan et al. 2006). Um outro parâmetro utilizado na caracterização de filmes é a recuperação elástica dado pela expressão:

$$W_e(\%) = \left(1 - \frac{h_c}{h_{max}}\right) * 100 \quad (1)$$

Em que h_c representa a a profundidade de contacto e h_{max} a profundidade da superfície original na situação de carga máxima

A Figura 2-17 representa o mecanismo envolvido num processo de indentação dinâmica onde é possível observar a geometria da superfície da amostra na situação de carga máxima (carga) e após o recuo do indentador (descarga) na indentação de uma material elasto-plástico. Este tipo de comportamento é observado na maior parte dos materiais.

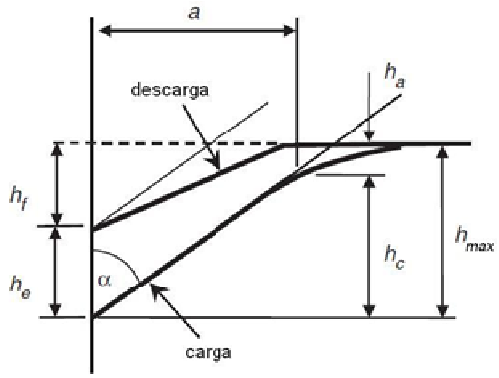


Figura 2-17 Representação esquemática do mecanismo envolvido no processo de nanoindentação: (adaptado de Fischer-Cripps 2006)

Na Figura 2-17, h_f representa a profundidade da impressão residual, h_e o deslocamento elástico durante a descarga, h_c a profundidade de contacto, h_{max} a profundidade da superfície original na situação de carga máxima.

2.7.2.1 **Avaliação da dureza**

A dureza de um material é dada pela expressão:

$$H = \frac{P_{max}}{A} \tag{2}$$

em que H representa a dureza do material, P_{max} a carga máxima aplicada ao indentador e A, a área de contacto, correspondente à marca da indentação a carga máxima. Por sua vez, esta é determinada mediante o conhecimento da profundidade de contacto h_c, e da geometria do indentador. Para um indentador do tipo Vickers, a área projectada relaciona-se com a profundidade de contacto h_c através da expressão (Fischer-Cripps 2006):

$$A = 24.5\ h_c^2 \tag{3}$$

sendo, de acordo com Oliver e Pahrr (1992), h_c dado por:

$$h_c = h_{max} - \varepsilon\, C\, P_{max} \tag{4}$$

onde ε representa um factor de correcção que depende da geometria do indentador, sendo geralmente usado o valor 0.75 para o caso de indentadores cónicos ou piramidais (Antunes et al. 2002, Fischer-Cripps 2006).

Esta expressão pode também ser apresentada em função da rigidez do material, já que $\boldsymbol{S}=1/C$. Neste caso:

$$h_c = h_{max} - 0.75\, \frac{P_{max}}{\boldsymbol{S}} \tag{5}$$

O valor de $\boldsymbol{S}$ pode ser obtido pelo declive da porção inicial da curva de descarga *dP/dh*, conforme ilustrado na Figura 2-16. Uma vez conhecido o valor de h_c, pode determinar-se o valor de *A* e, deste modo, calcular o valor da dureza *H*.

2.7.2.2 **Avaliação do módulo de elasticidade**

O módulo de elasticidade de um material pode ser avaliado a partir da recuperação elástica após a remoção da carga, conforme ilustrado na Figura 2-16. Como forma de considerar a contribuição da amostra e do indentador, dado ambos não serem perfeitamente rígidos, o modelo de Oliver e Pharr (1992), considera o módulo de elasticidade reduzido E_r.

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2\,\beta}\,\frac{1}{\sqrt{A}}\,\frac{1}{C} \quad ou \quad \frac{\sqrt{\pi}}{2\,\beta}\,\frac{1}{\sqrt{A}}\,\boldsymbol{S} \tag{6}$$

em que β é o factor de correcção geométrica, que varia com a forma do indentador e C, a complacência, dada pelo inverso do declive da recta característica do início da descarga (Figura 2-16). O módulo de elasticidade do material a estudar pode então ser obtido pela expressão (Fischer-Cripps 2006, Sakharova et al. 2009):

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu_s^2}{E_s} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \tag{7}$$

onde *E* e *v* representam o módulo de elasticidade e o coeficiente de Poisson, respectivamente da amostra (índice *s*), e do indentador (índice *i*). No caso do indentador de diamante, usam-se, geralmente, os valores de E_i=1050 GPa e ν_i=0.07. No entanto, se o indentador for considerado perfeitamente rígido (Sakharova et al. 2009),

$$\frac{1-\nu_i^2}{E_i} \approx 0 \tag{8}$$

Segundo Joslin e Olivier (1990), a determinação do módulo de elasticidade quando a dureza é conhecida e vice-versa, é possível atreves da expressão:

$$\frac{P_{max}}{\boldsymbol{S^2}} = \frac{\pi}{2\,\beta^2}\,\frac{H}{E_r^2} \tag{9}$$

A razão entre a carga máxima P_{max} e o quadrado da rigidez $\boldsymbol{S}$, é um parâmetro, medido experimentalmente, independente da área de contacto e, portanto, da profundidade de penetração (Joslin e Olivier 1990). Esta expressão permite, também, a determinação do valor da constante β, (factor de correcção geométrica, que varia com a forma do indentador) quando os valores da dureza e do módulo de elasticidade são conhecidos. Com base em resultados de simulação numérica, Dao et al. (2001) propôs, para a constante β, os valores de 1.096 e 1.072 para os indentadores *Berkovich* e *Vickers*, respectivamente.

2.7.3 **Métodos de avaliação do desgaste**

A avaliação do desgaste de revestimentos pode ser efectuada por vários métodos, os quais se podem agrupar em ensaios de deslizamento, de abrasão, de fadiga de rolamento e simulações laboratoriais (Holmberg e Matthews 1994). Entre estes, o tipo de ensaio a efectuar, deve ser seleccionado de modo que este reflicta, da forma mais aproximada possível, as condições reais a que o revestimento vai estar sujeito. Neste ponto vai ser feita uma breve abordagem ao ensaio de micro-abrasão por esfera rotativa, dado ser o usado na parte experimental deste trabalho.

Os testes de micro-abrasão têm sido amplamente utilizados para avaliar a resistência ao desgaste de diversos materiais revestidos devido ao facto de permitirem a medição da resistência ao desgaste, mesmo quando ocorre a perfuração do filme – situação frequente em filmes finos (Shipway e Hogg 2007). Nesta situação, segundo Rutherford e Hutchings (1996), a medição do coeficiente de desgaste do filme (k_c) pode ser efectuada independentemente das propriedades do substrato, assim como o coeficiente de desgaste do substrato (k_s) pode ser medido independentemente das propriedades do filme (Batista et al. 2002, Schiffmann et al. 2005).

Conforme representado na Figura 2-18, a superfície de uma amostra plana - com ou sem revestimento - é pressionada contra uma esfera de aço animada de movimento de rotação e a velocidade constante, sendo introduzida na zona de contacto, de modo contínuo, uma solução composta por partículas

abrasivas. De acordo com a norma BS EN 1071-6:2007, esta solução deve ser composta de partículas de SiC ou outros abrasivos em suspensão em água, cuja granulometria indicada é a F 1200, em que a dimensão das partículas não deve exceder os 5 µm.

De acordo com a FEPA (*Federation of European Producers of Abrasives*) Standard 42-2:2006 / ISO 8486-2:2007, o tamanho médio de cada partícula deste abrasivo é de 3.0±0.5 µm. Ao fim de um determinado número de ciclos, é produzida uma cratera na amostra, podendo esta incluir ou não a perfuração do filme, no caso de amostras revestidas.

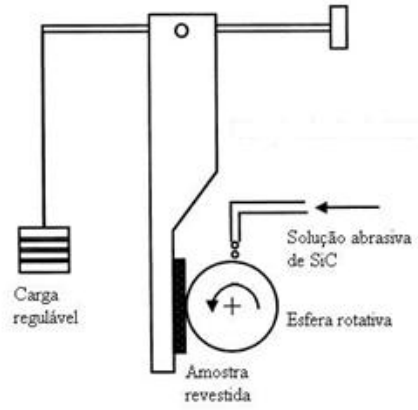


Figura 2-18 Representação esquemática do processo de micro-abrasão de esfera rotativa

No final dos ensaios, a observação por microscopia óptica ou electrónica de varrimento destas depressões, permite a observação dos mecanismos de desgaste assim como a determinação do volume de material removido e do coeficiente de desgaste. No caso de amostras não revestidas ou revestidas sem perfuração do filme, estes dois parâmetros são determinados com base numa cratera simples; se ocorrer a perfuração do filme, verifica-se a formação de duas crateras sendo, neste caso, possível o cálculo do coeficiente de desgaste do substrato e do filme.

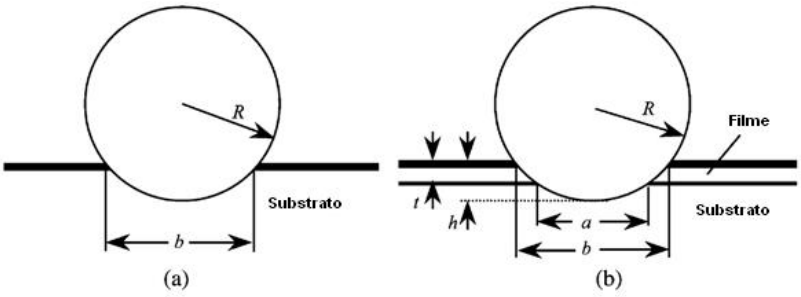


Figura 2-19 Representação esquemática da geometria das crateras de desgaste formadas num processo de micro-abrasão efectuadas por uma esfera de raio R num a) material não revestido e b) material revestido (adaptado de Kusano et al. 2004)

A Figura 2-19 representa de forma esquemática a geometria das crateras de desgaste formadas num processo de micro-abrasão efectuadas por uma esfera de raio R num a) material não revestido e b) material revestido (Kusano et al. 2004).

De acordo com a norma BS EN 1071-6:2007, o volume de material removido para amostras não revestidas é dado pela expressão seguinte:

$$V = \pi \frac{b^4}{64\,R} \tag{10}$$

em que *V* representa o volume de material removido [mm^3]; *b* representa o diâmetro da cratera de desgaste [mm] e R o raio da esfera [mm].

No caso de amostras revestidas, e segundo a norma BS EN 1071-6:2007, o volume de material removido pode ser calculado pelas equações seguintes:

$$V_s = \pi \frac{a^4}{64\,R} \qquad V_c = \pi \frac{\mathrm{b}^4 - a^4}{64\,R} \tag{11}$$

Devido à dificuldade por vezes verificada na medição do diâmetro exterior das crateras de desgaste, devido à má definição do contorno da cratera, alguns autores propuseram uma expressão que permite este mesmo cálculo com base no diâmetro interior (*a*) e na espessura do filme (*t*) (Trezona e Hutchings 1999, Kusano et al. 2004, Schiffmann et al. 2005).

$$V_s = \pi \frac{a^4}{64\,R} \qquad V_c = \frac{\pi t}{4}(\mathrm{a}^2 + 4\mathrm{Rt}) \tag{12}$$

Para que os resultados sejam precisos, é necessário que a medição da espessura do filme seja efectuada por microscopia electrónica de varrimento (SEM), com base numa secção transversal do filme, ou num teste de micro-abrasão de esfera rotativa, utilizando abrasivo de diamante com granulometria inferior a 1 μm (Acker e Vercammen 2004).

Para materiais com estrutura homogénea (substratos) ou para amostras revestidas antes de o filme ser perfurado, o coeficiente de desgaste (*k*) é dado a relação pela equação de *Archard*:

$$k = \frac{V}{SN} \tag{13}$$

em que *S* representa a distância de deslizamento [m], correspondente ao produto do perímetro da esfera pelo número de rotações efectuadas, e N a carga normal aplicada [N].

Na avaliação da resistência ao desgaste de filmes finos por micro-abrasão por esfera rotativa, o filme é geralmente perfurado ao fim de um determinado número de ciclos. Nestes casos, os coeficientes de desgaste do substrato e do filme podem ser calculados com base na expressão originalmente proposta por Kassman et al. (1991) e mais tarde desenvolvida por Rutherford e Hutchings (1996):

$$SN = \frac{V_c}{K_c} + \frac{V_s}{K_s} \tag{14}$$

em que V_s e V_c representam o volume de material removido do substrato e do filme, respectivamente (mm^3) e K_s e K_c o coeficiente de desgaste do substrato e do filme, respectivamente.

Entre os vários métodos existentes para a determinação dos coeficientes de desgaste do substrato e do filme, Kusano et al. (2004) propuseram um como sendo o que apresenta resultados mais consistentes e rigorosos. Neste método, a equação anterior toma a forma:

$$\frac{SN}{V_c} = \frac{1}{k_s}\frac{V_s}{V_c} + \frac{1}{k_c} \tag{15}$$

A recta que se obtém por aproximação linear desta equação, (SN/V_c em função de V_s/V_c), permite a determinação dos coeficientes de desgaste do substrato (k_s) e do revestimento (k_c), a partir da ordenada na origem e do declive, respectivamente.

2.7.3.1 **Mecanismos de desgaste**

Nos ensaios de micro-abrasão podem ocorrer, de forma isolada ou em simultâneo (Adachi e Hutchings 2005, Cozza et al. 2007), dois tipos de mecanismo de desgaste: abrasão resultante do deslizamento das partículas abrasivas na zona de contacto esfera/amostra, designado por abrasão a dois corpos e abrasão resultante do rolamento livre das partículas abrasivas nessa mesma zona, designado por abrasão a três corpos (Bose e Wood 2005, Cozza et al. 2007). Algumas crateras de desgaste revelam abrasão a dois corpos na zona central da cratera e abrasão a três corpos nos bordos. Este comportamento é definido como modo misto (Adachi e Hutchings 2003).

Na abrasão a dois corpos, uma quantidade significativa de partículas são forçadas a se incrustar na superfície da esfera rotativa, actuando como microindentadores e produzindo uma série de sulcos paralelos na superfície da amostra (Batista et al. 2002). Este caso verifica-se sempre que a dureza da superfície da esfera é inferior à da superfície da amostra (Acker e Vercammen 2004). A Figura 2-20

mostra a superfície de uma esfera usada num ensaio de micro-abrasão por esfera rotativa com partículas de SiC F 1200 aderidas à superfície.

Na abrasão a três corpos, as partículas rolam livremente entre as superfícies da esfera e da amostra, produzindo uma série de indentações na superfície da amostra, sem qualquer evidência de direccionalidade (Batista et al. 2002).

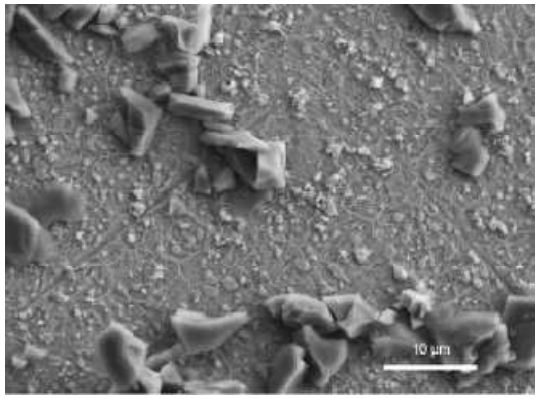


Figura 2-20 Imagem SEM da superfície de uma esfera usada num ensaio de micro-abrasão por esfera rotativa com partículas de SiC F 1200 aderidas à superfície (Acker e Vercammen 2004)

O mecanismo de desgaste a dois corpos ocorre para cargas elevadas e/ou baixas concentrações de abrasivo enquanto o mecanismo de desgaste a três corpos ocorre para cargas baixas e/ou concentrações de abrasivo elevadas (Batista et al. 2002).

Segundo Trezona et al. (1999) e Adachi e Hutchings (2003), a transição de abrasão a dois corpos para abrasão a três corpos depende da carga por partícula, da concentração da solução abrasiva, do tipo de abrasivo e, naturalmente, da dureza das superfícies. Neste último caso, esta transição verifica-se quando a dureza da amostra é superior à da esfera e as partículas abrasivas não se fragmentam (Acker e Vercammen 2004). De acordo com Mergler (2003), o tipo de mecanismo de desgaste tem um efeito significativo no coeficiente de desgaste de um sistema tribológico.

Trabalho Experimental

3 TRABALHO EXPERIMENTAL

3.1 Introdução

Este trabalho experimental foi realizado com a colaboração de várias instituições tais como a TEandM - Tecnologias e Engenharia de Materiais, S.A., responsável pelos revestimentos PVD efectuados nas diversas amostras, a PLASTAZE - Plásticos de Azeméis (empresa do grupo SIMOLDES), responsável pelo processo de injecção de plásticos reforçados e realização dos ensaios de desgaste a que os insertos foram submetidos nesse processo, o Departamento de Engenharia Mecânica da Faculdade de Ciência e Tecnologia da Universidade de Coimbra, onde foram realizados os testes de adesão, de ultramicrodureza e de análise da composição química por microsonda electrónica, o CEMUP – Centro de Materiais da Universidade do Porto, onde foi efectuada a caracterização morfológica das superfícies, o CENFIM – Centro de Formação Profissional da Indústria Metalúrgica e Metalomecânica – núcleo de Ermesinde, onde foram maquinadas as amostras, a FEUP / CETRIB – Centro de Tribologia, onde foram efectuados os testes de micro-abrasão, o ISEP – Instituto Superior de Engenharia do Porto, onde foi efectuada a maquinagem das amostras utilizadas na micro-abrasão e a preparação metalográfica com vista à medição da espessura dos filmes, e a ESEIG – Escola Superior de Estudos Industriais e de Gestão, onde foram realizadas as observações e medições por microscopia óptica assim como os ensaios de perfilometria para análise do desgaste nas amostras utilizadas industrialmente.

3.1.1 Metodologia do trabalho experimental

Tendo em vista os objectivos descritos no ponto 1.2 da página 1, a metodologia utilizada neste trabalho experimental compreendeu duas fases distintas: a caracterização da morfologia e composição química dos revestimentos utilizados e a caracterização tribológica desses mesmos filmes em duas situações distintas: meio laboratorial, através de ensaios de micro-abrasão por esfera rotativa e ensaios de carácter industrial, com amostras inseridas num molde utilizado correntemente para a produção de peças injectadas em plástico reforçado com fibra de vidro para a indústria automóvel.

Para o efeito, foram produzidos dois tipos de amostras, baseadas na mesma qualidade de aço, mas possuindo geometrias distintas. As amostras utilizadas nos ensaios laboratoriais são, neste trabalho, designadas por “provetes”, enquanto as utilizadas nos ensaios de injecção de plástico reforçado, são designadas por “insertos”.

Os ensaios laboratoriais de caracterização tribológica permitem, de uma forma objectiva, comparar o comportamento dos revestimentos usados neste trabalho com outros já sujeitos ao mesmo tipo de caracterização, tanto com composições semelhantes como distintas. Neste trabalho, estes ensaios compreenderam as seguintes etapas:

- Análise da morfologia do substrato e das seis amostras ensaiadas, com recurso às técnicas SEM/EDS e AFM.
- Medição da rugosidade das superfícies, a partir da técnica AFM.
- Medição da espessura dos filmes, a partir da observação SEM da secção resultante do corte transversal.
- Análise da estrutura dos filmes, a partir da técnica XRD.
- Análise da composição química dos filmes, com recurso a uma microsonda electrónica.
- Ensaios de adesão pelo método de indentação deslizante (*scratch test*) e observação por microscopia óptica, com vista à determinação das cargas críticas, correspondentes aos modos de falha coesiva e adesiva.
- Medição da dureza e do módulo de elasticidade dos filmes, por ultramicrodureza.
- Ensaios de resistência ao desgaste por micro-abrasão, com recurso a um tribómetro de esfera rotativa e observação por microscopia óptica, com vista à medição das crateras de desgaste.

O estudo do desgaste das superfícies, providas de vários tipos de revestimentos, foi efectuado com recurso a insertos colocados nos canais de alimentação do molde, na zona de entrada e distribuição do material plástico. O número de ciclos de injecção a que os insertos foram submetidos foi condicionado por três factores distintos:

- Necessidade de provocar desgaste mensurável nas amostras revestidas.
- Comparar esse desgaste com o mesmo verificado em amostras não revestidas.
- Cumprir o número de ciclos em tempo útil, condicionado pelo tempo estipulado para a realização deste trabalho e pelas encomendas colocadas pelo mercado.

O número inicial de ciclos de injecção (45000) foi estabelecido com base na periodicidade com que o molde era desmontado para operações de manutenção.

A Figura 3-1 representa, de forma esquemática, as etapas já descritas, relativas a este trabalho experimental.

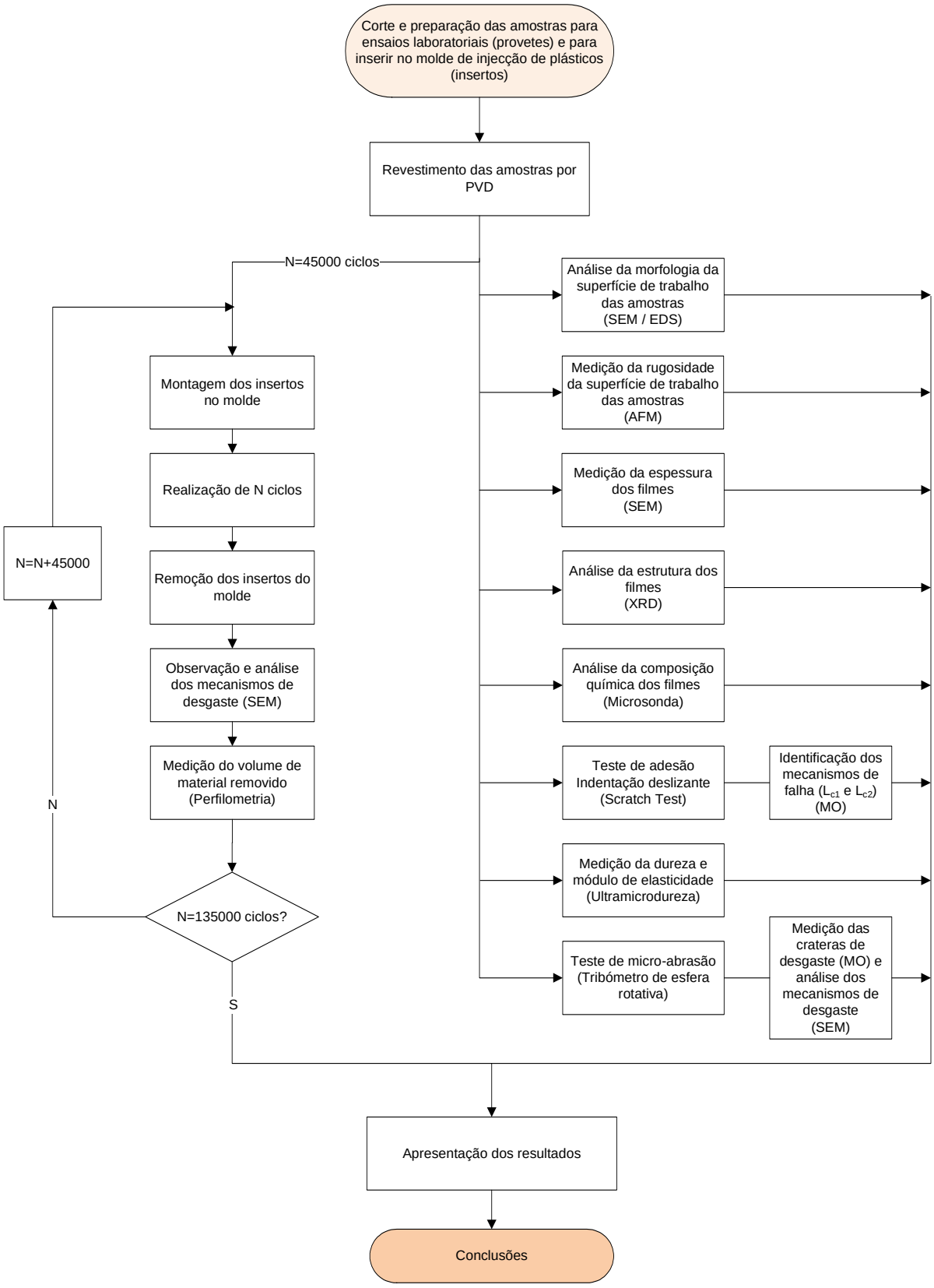


Figura 3-1 Fluxograma relativo ao trabalho experimental

3.1.2 **Estrutura**

A parte experimental deste trabalho está estruturada da forma seguinte:

- Após uma introdução, é feita uma breve abordagem aos principais equipamentos utilizados neste trabalho, onde é referida a marca e modelo, assim como o local onde se encontram instalados;
- Referência aos meios experimentais utilizados nos ensaios (molde de injecção de plásticos, provetes, insertos metálicos amovíveis e material plástico injectado);
- Caracterização dos substratos e dos revestimentos, onde é descrita a forma como os ensaios laboratoriais foram efectuados;
- Apresentação e análise dos resultados obtidos após o tratamento da informação recolhida, na tentativa de correlacionar os valores obtidos nos diferentes ensaios laboratoriais;
- Descrição sobre o modo como os ensaios em ambiente industrial foram realizados e análise dos resultados obtidos;
- Considerações finais e propostas para trabalhos futuros.

3.2 **Equipamento utilizado**

Neste ponto 3.2 vai ser feita referência aos equipamentos utilizados ao longo do trabalho experimental, com indicação da marca e modelo, do princípio de funcionamento e da localização.

3.2.1 **Equipamento de moldação por injecção de plásticos**

Para a realização deste trabalho, foi utilizada uma máquina de injecção de plásticos de marca KRAUSS MAFFEI e modelo KM500, existente na empresa PLASTAZE (Figura 3-2).



Figura 3-2 Aspecto da máquina de injecção de plásticos de marca KRAUSS MAFFEI modelo KM500, existente na empresa PLASTAZE

As principais características, relativas às duas unidades principais da injectora, conforme referido no ponto 2.2.3, estão indicadas na Tabela 3-1.

Tabela 3-1 Características da injectora marca KRAUSS MAFFEI modelo KM500

Unidade de Fixação		**Unidade de Injecção**	
Força de fecho	5000 kN	Diâmetro do fuso	70 mm
Força máxima de abertura do molde	279 kN	Pressão de injecção	2123 bar
Dimensão dos pratos	1340 x 1200 mm	Capacidade de injecção	986 g
Distância entre colunas	900 x 800 mm	Taxa de injecção	770 cm^3/s
Altura mínima do molde	480 mm	Velocidade do fuso	277 l/min
Altura máxima do molde	1650 mm	Capacidade máxima de plastificação	105 g/s
Curso do ejector hidráulico	250 mm	Pressão à saída do bico de injecção	172,5 kN
Força de extracção (avanço/recuo)	94 kN	Peso total da máquina	31500 kg

3.2.2 **Equipamento de deposição PVD**

Os revestimentos das amostras foram efectuados por um equipamento PVD de projecção catódica assistida por plasma de marca CemeCon e modelo CC 800®/9 ML.

3.2.3 **Microscópio Electrónico de Varrimento (SEM / EDS)**

A observação e caracterização morfológica das superfícies das amostras foi efectuada num microscópio electrónico de varrimento ambiental de alta resolução (SEM – *scanning electronic microscope*), de marca FEI Quanta, modelo 400FEG, com um sistema integrado de microanálise por raios-X (EDS - *energy dispersive spectrometer*), de marca EDAX e modelo Genesis XM4. Este microscópio possui dois modos de imagem: electrões secundários (SE) e rectrodifundidos (BSE), e está equipado com um sistema de aquisição e registo de imagem em formato digital. Este equipamento, representado na Figura 3-3, está instalado no Centro de Materiais da Universidade do Porto (CEMUP).

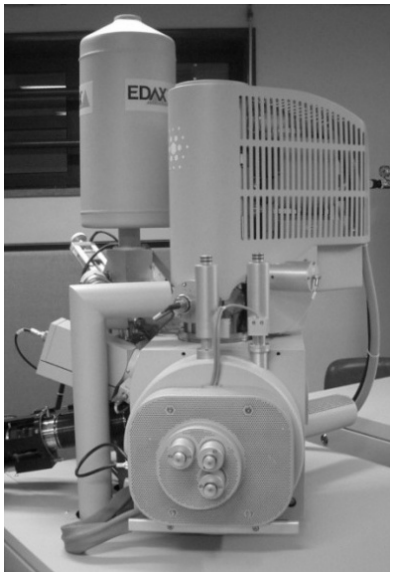


Figura 3-3 Aspecto do microscópio electrónico de varrimento ambiental, de alta resolução com um sistema acoplado de microanálise por raios X

3.2.4 **Microscópio óptico**

A observação das diversas amostras após os ensaios, foi efectuada num microscópio óptico, de marca OLYMPUS, modelo BX51M, equipado com um sistema de aquisição e registo de imagem em formato digital e instalado na ESEIG.

3.2.5 **Microscópio de força atómica (AFM)**

A microscopia de força atómica (AFM - *Atomic Force Microscope*) é uma técnica que permite observar a topografia das superfícies, através de imagens reais, em três dimensões, com uma resolução espacial que se aproxima das dimensões atómicas.

A medição da rugosidade das superfícies revestidas foi efectuada por microscopia de força atómica, a partir de um equipamento de marca VEECO, modelo Multimode, equipado com um controlador Nanoscope IVa e software Nanoscope 6.13, e instalado no CEMUP (Figura 3-4 a).

As principais características deste equipamento são as seguintes: área de análise máxima (plano X-Y) de 120 x 120 μm e deslocamento vertical máximo (direcção Z) de 6 μm, resolução de 16-bit nos três eixos, raio de curvatura do indentador inferior a 10 nm e três modos de análise (contacto, contacto intermitente e não-contacto). O modo de análise está relacionado com a forma como o indentador interage com a superfície.

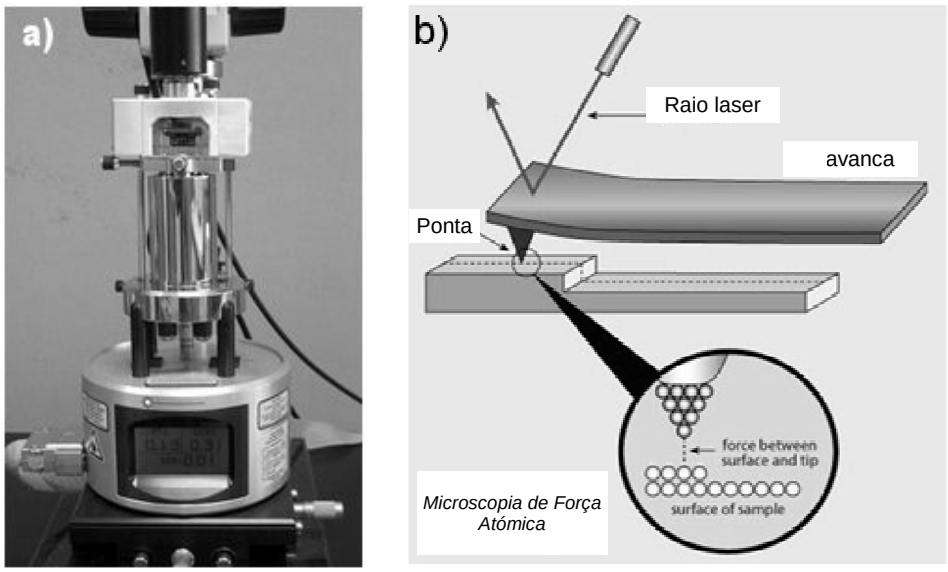


Figura 3-4 a) Aspecto do microscópio de força atómica utilizado e b) Representação esquemática do princípio de funcionamento do processo de microscopia de força atómica

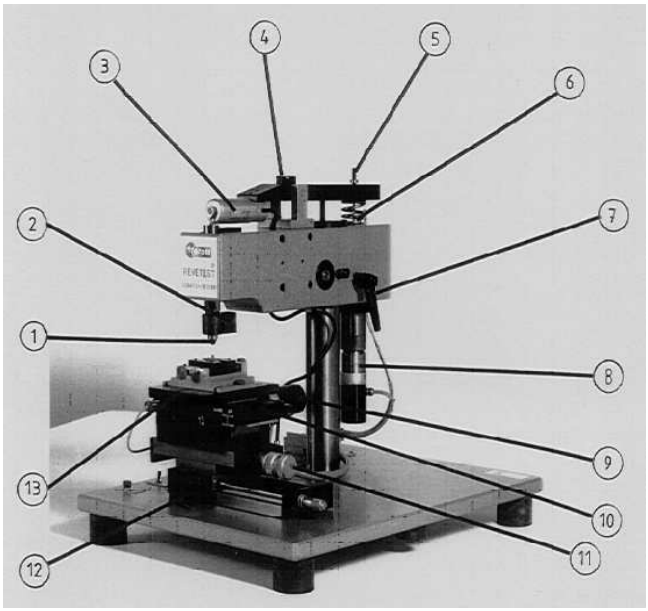
A Figura 3-4 b) representa, esquematicamente, o princípio do processo de microscopia de força atómica onde se pode observar o raio laser que incide no braço onde está aplicado o indentador. Na imagem ampliada da zona de contacto, está representada a força entre os átomos da ponta e os átomos da superfície.

3.2.6 **Equipamento de análise da estrutura dos filmes**

A análise da estrutura dos filmes depositados foi efectuada por difracção de raios-X (XRD), num equipamento de marca e modelo Seifert PTS, instalado no Departamento de Física da Universidade de Coimbra. O feixe colimado utilizado foi de Cu Kα, e a radiação difractada foi recolhida por um detector CCD de Ge, o qual apresenta uma alta energia de resolução.

3.2.7 **Equipamento de análise de adesão entre o revestimento e o substrato**

A avaliação da adesão dos filmes depositados nas diversas amostras foi efectuada num equipamento de indentação deslizante, geralmente designado por "*Scratch Test*", a partir de um equipamento de marca CSEM REVETEST, instalado no Departamento de Engenharia Mecânica da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra (DEM.UC), e que se encontra representado na Figura 3-5.



Os componentes que constituem este tipo de equipamento são os seguintes: 1. Indentador, 2. Detector de EA, 3. e 4. Células de carga, 5. Limitador de levantamento, 6. Mola de carga, 7. Bloqueador de movimento vertical da cabeça, 8. Motor de incremento de carga, 9. Motor de accionamento da amostra em Y, 10. Indicador de deslocamento, 11. Accionador manual da amostra em X, 12. Bloqueador em X e 13. Mesa suporte das amostras.

Figura 3-5 Aspecto do equipamento de indentação deslizante (Scratch Test)

Este processo baseia-se num sistema em que um indentador de diamante desliza sobre uma superfície revestida, com uma carga crescente, até ao limite de carga pré-programado, conforme representado na Figura 3-6. As falhas registadas entre o revestimento e o substrato poderão ser observadas através dos sinais emitidos pelo sistema de emissão acústica ou analisados através de microscopia óptica ao longo do sulco provocado nos revestimentos.

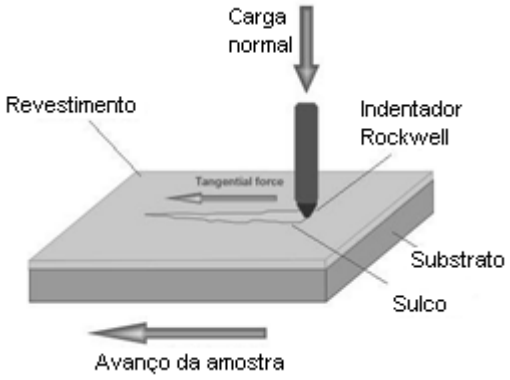


Figura 3-6 Representação esquemática do princípio de funcionamento do processo de indentação deslizante (*Scratch Test*)

Esta falha pode apresentar diferentes modos, podendo estes ser de natureza coesiva ou adesiva. O momento em que um desses modos de falha seja verificado, determina a carga crítica (L_c) para esse modo, e corresponde ao valor a partir do qual o revestimento deixa de oferecer uma adesão adequada ao substrato.

3.2.8 **Equipamento de análise de dureza e módulo de elasticidade**

A avaliação da dureza e do módulo de elasticidade dos filmes depositados foi efectuada num equipamento de indentação dinâmica, a partir de um equipamento de marca Fischerscope® H100, instalado no Departamento de Engenharia Mecânica da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra (DEM.UC) e que se encontra representado na Figura 3-7.

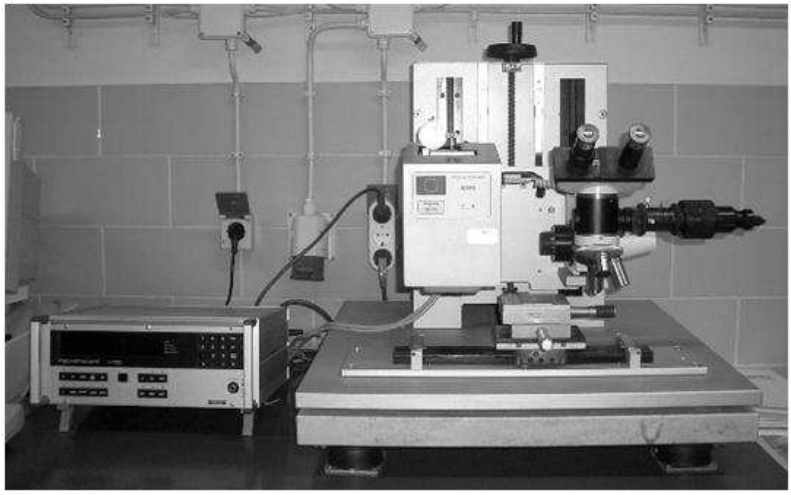


Figura 3-7 Aspecto geral do equipamento de ultramicroindentação utilizado para a determinação da dureza e do módulo de Young

Este equipamento, composto por um sistema de medição e uma unidade de controlo, apresenta como principais características a possibilidade de (i) adquirir e registar os valores de dureza dos filmes com base na profundidade de indentação, (ii) medir filmes com menos de 1 μm de espessura, mediante a utilização de cargas cujo valor varia entre 0.4 mN e 1 N, com resolução de 1 μm e (iii) utilizar diferentes tipos de indentador (*Vickers*, *Berkovitch*, *Knoop* e de extremidade esférica).

Para a medição da dureza e módulo de uma das amostras utilizadas neste trabalho, foi também utilizado um nanoindentómetro de marca NanoTest Micro Materials. Este equipamento, também instalado na Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra (DEM.UC), permite a medição da dureza de filmes finos até 50 nm de espessura.

3.2.9 **Rugosímetro**

Para a medição do desgaste dos insertos no final dos ensaios em ambiente industrial, foi utilizado um rugosímetro da marca MAHR, modelo M1, instalado na ESEIG.

3.2.10 **Microsonda electrónica**

A composição química dos filmes foi determinada pela técnica EPMA (*Electron Probe Microanalysis)* a partir de uma microsonda electrónica marca CAMECA, modelo SX-50, equipada com um sistema WDS (*Wavelength Dispersive Spectroscopy*), instalada no Departamento de Engenharia Mecânica da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra (DEM.UC) e que se encontra representado na Figura 3-8.

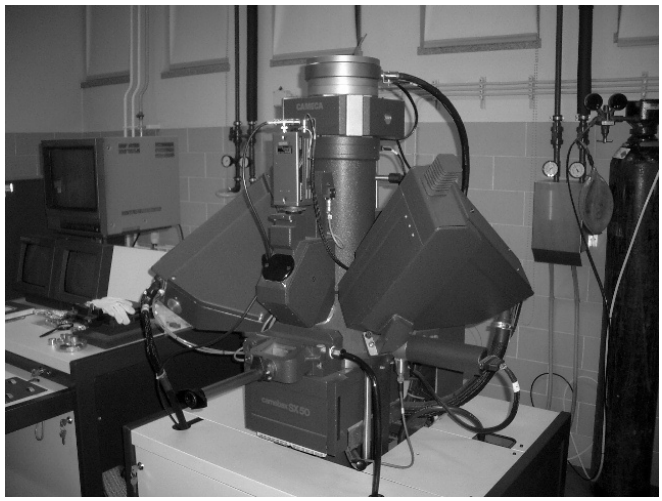


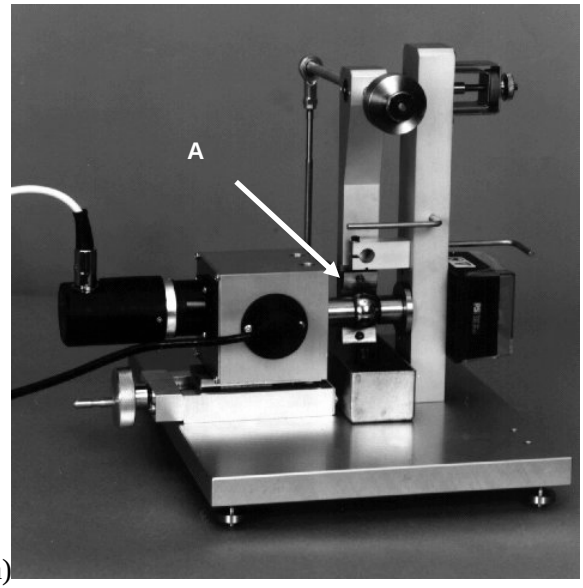
Figura 3-8 Aspecto geral da microsonda utilizada para a determinação da composição química dos filmes

3.2.11 **Equipamento de análise de micro-abrasão**

A avaliação da resistência ao desgaste abrasivo dos filmes depositados foi efectuada num tribómetro de esfera rotativa, da marca PLINT® e modelo TE66 Micro-Scale Abrasion Tester, instalado no Centro de Tribologia da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (CETRIB).

Este tipo de tribómetro, que efectua testes com base na geometria esfera-plano, é geralmente utilizado na simulação acelerada do desgaste abrasivo de determinado material (revestido ou não), com recurso a uma solução abrasiva. Esta solução abrasiva poderá utilizar diferentes abrasivos, tais como o diamante, alumina ou outros, sendo, na maior parte dos casos, constituída por carboneto de silício (SiC) diluído em água numa determinada proporção. Após os ensaios, é medida a cratera de desgaste por microscopia óptica, tornando-se assim possível a determinação do coeficiente de desgaste. No caso de peças revestidas é também possível o cálculo da espessura do filme, desde que se verifique a perfuração do mesmo.

A Figura 3-9 a) representa o equipamento utilizado e a b), o pormenor A, onde pode ser observado o porta-provetes, a esfera rotativa e o tubo que alimenta a zona de contacto esfera/amostra com a solução abrasiva.

a) 

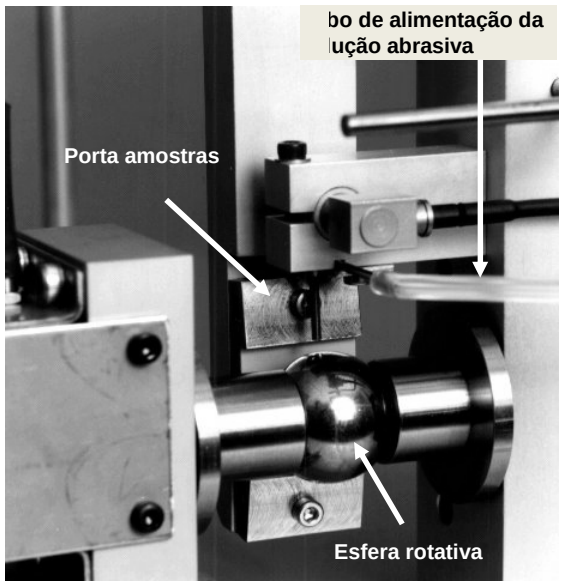
b) 

Figura 3-9 a) Aspecto geral do tribómetro de esfera rotativa PLINT TE66 Micro-Scale Abrasion Tester e b) pormenor A

O princípio de funcionamento deste equipamento baseia-se em fazer rodar, com velocidade e força controladas, uma esfera de aço, contra a superfície de uma amostra, enquanto uma bomba alimenta a

zona de contacto com a solução abrasiva. A força exercida na esfera contra a amostra é regulada através da colocação de massas num suporte suspenso de um braço apropriado para o efeito e a velocidade é regulada no controlador do equipamento.

3.3 **Meios experimentais utilizados**

3.3.1 **Molde de injecção de plásticos**

O estudo do comportamento ao desgaste dos diversos revestimentos, em insertos para moldes de injecção de plásticos durante a fase de injecção, e em ambiente industrial, envolveu a colaboração de uma empresa do sector. Para a realização deste trabalho, foi seleccionado um molde que garantisse a realização de um elevado número de ensaios, definido à partida. A Figura 3-10 a) representa uma das duas partes que constituem o molde seleccionado, onde podem ser observadas as cavidades e buchas do molde, assim como parte do sistema de refrigeração. Na Figura 3-10 b) é possível observar o produto acabado em PP reforçado com fibras de vidro.

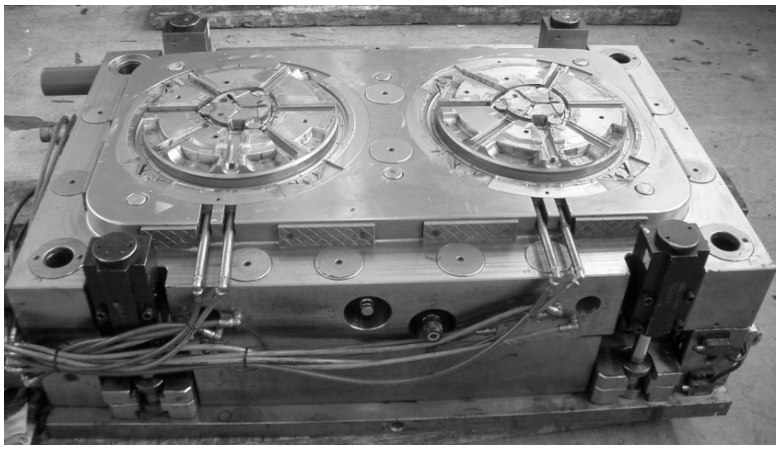
a)  b) 

Figura 3-10 a) Imagem do meio-molde ”macho” utilizado nos ensaios, com o sistema de arrefecimento montado e b) Produto acabado em PP reforçado com fibras de vidro

O material do molde é um aço AISI P20, designado por IMPAX, com dureza de cerca de 380 HB e cuja composição química é apresentada na Tabela 3-2.

Tabela 3-2 Composição química do aço usado no molde

Elemento	**%**
C	0.35
Si	0.29
Cr	1.95
Mn	1.39
Mo	0.19
Ni	1.00
S	0.01

3.3.2 **Amostras (insertos e provetes): aspectos geométricos**

Atendendo a que foi usado um molde já existente e que, em termos práticos, não é viável analisar por microscopia electrónica de varrimento áreas muito grandes, tornou-se necessário proceder à maquinação de cavidades no canal de injecção. Paralelamente, foram maquinados insertos com a geometria inversa à da cavidade, utilizando o mesmo tipo de aço, com dimensões compatíveis com a câmara do microscópio electrónico de varrimento e com outros meios de análise que apresentem restrições similares. A geometria dos insertos foi pensada de forma a facilitar a montagem e desmontagem dos mesmos, garantindo a adequada precisão de posicionamento da superfície dos insertos face ao fluxo do plástico durante o processo de injecção. A Figura 3-11 representa a localização destas cavidades, o canal de entrada do plástico e o sentido do fluxo polimérico.

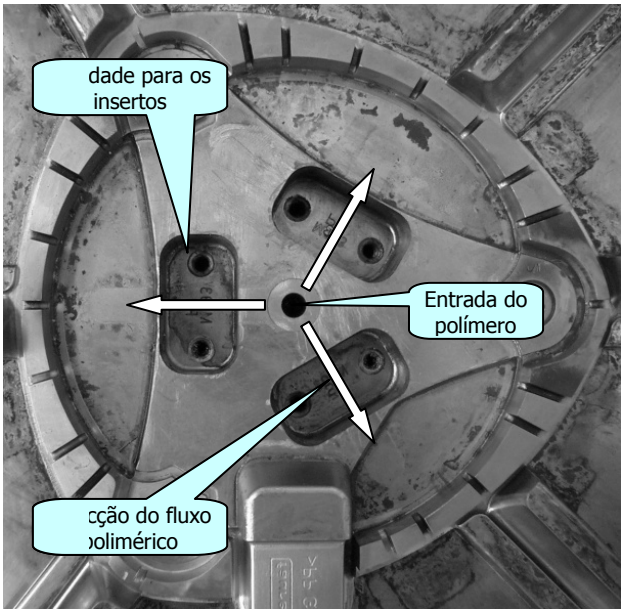


Figura 3-11 Aspecto da zona central do molde onde se podem observar as cavidades para colocação dos insertos metálicos amovíveis, o canal de entrada do plástico e o sentido do fluxo polimérico

A Figura 3-12 a) representa um dos insertos referidos no ponto 3.3.1, onde podem ser observados os dois furos que permitem a sua fixação no molde, sendo um deles roscado para permitir a sua posterior extracção, do molde, no final dos ensaios. Nessa mesma figura poderá ainda observar-se a zona de passagem do plástico injectado. O material destes insertos é idêntico ao do molde e as dimensões são 36.6 mm x 20.6 mm com 18.3 mm de altura.

Para os ensaios laboratoriais foi necessário proceder à maquinação de diversos provetes, do mesmo material dos insertos. A forma e dimensões destes provetes foram determinadas tendo em conta os

ensaios a que tiveram de ser submetidos. Foram considerados aspectos tais como a dimensão da câmara de deposição do reactor PVD, os sistemas de fixação de amostras dos equipamentos de ensaio por micro-abrasão por esfera rotativa e de adesão (scrath test), e a dimensão da câmara de vácuo do microscópio electrónico de varrimento.

A maquinação das amostras envolveu o corte, a partir de barra, a fresagem em equipamento CNC, e a rectificação plana da superfície de trabalho. A Figura 3-12 b) representa um destes provetes, cujas dimensões são 25 mm x 25 mm com 2 mm de espessura.

a) 

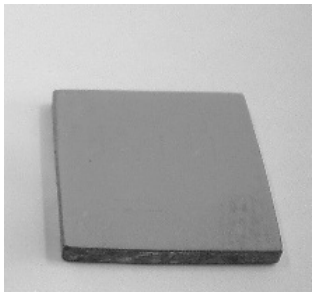
b) 

Figura 3-12 Imagem de a) um inserto e de b) um provete

As amostras foram referenciadas, de acordo com o tipo de revestimento que possuíam. A cada uma foi atribuída uma referência do tipo "NNN L" em que "NNN" corresponde ao tipo de revestimento, identificado por um número com 3 dígitos, e "L", por uma letra. Às amostras não revestidas foi atribuída a referência "0", enquanto às revestidas foi atribuída uma referência composta por um número com início em "100". Nestes casos, a referência ou não continha qualquer letra ou continha a letra "A".

Os insertos ensaiados em ambiente industrial foram diferenciados dos submetidos a ensaios laboratoriais pela aposição na referência das letras "B", "C" ou "D", correspondentes aos ensaios com 45000, 90000 e 135000 ciclos, respectivamente.

3.3.3 **Material plástico injectado**

O material plástico seleccionado para ser injectado no molde foi o polipropileno (PP) reforçado com 30% (em peso) de fibras de vidro (curtas), designado neste trabalho por "PPGF30". As características físicas, mecânicas e térmicas deste material encontram-se em anexo, estando indicadas na Tabela 3-3 apenas aquelas que estão mais relacionadas com este trabalho experimental.

Tabela 3-3 Características do plástico reforçado com 30% (em peso) de fibra de vidro, usado nos ensaios de injecção

Peso específico	1.14 g/cm^3	**Dureza** (H 358/30)	110 MPa

Este material é indicado para aplicações na indústria automóvel, sendo fornecido sob a forma de granulado.

A Figura 3-13 representa a superfície do polímero utilizado nos ensaios de injecção, obtida por fractura, após o ciclo de injecção, onde podem ser observados o aspecto, a espessura e a distribuição das fibras de vidro.

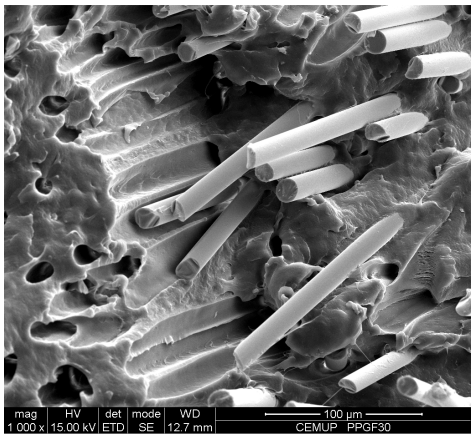


Figura 3-13 Imagem SEM do compósito PPGF30 utilizado nos ensaios

Conforme se pode observar, as fibras de vidro apresentam uma orientação preferencial, devido ao processo de fabrico que, neste caso, é a extrusão. No entanto, com o aumento da temperatura aquando do processo de moldação por injecção, essa distribuição passa a ser mais aleatória.

3.4 **Caracterização dos substratos e dos revestimentos**

3.4.1 **Selecção e preparação dos substratos**

Neste trabalho, o material seleccionado para ser utilizado como substrato, foi o mesmo do molde utilizado - aço AISI P20, com dureza de cerca de 380 HBW 2.5/187.5/5 e módulo de elasticidade de 205 GPa. A composição química foi determinada a partir da média de três leituras efectuadas por espectrometria de massa, sendo os valores obtidos muito próximos dos apresentados na Tabela 3-2.

As superfícies de trabalho das amostras, após a operação de fresagem, foram submetidas a uma rectificação até se obter uma rugosidade média aritmética (R_a) de cerca de 0.060 µm, o que corresponde à verificada no molde de injecção de plásticos utilizado.

Com vista a estabelecer uma relação entre a morfologia das superfícies antes e após a deposição dos filmes, foi efectuada a caracterização dos substratos, também designados por amostras não revestidas.

3.4.2 **Caracterização da morfologia da superfície dos substratos**

A análise da morfologia das superfícies das amostras não revestidas foi efectuada por microscopia electrónica de varrimento (SEM) e por microscopia de força atómica (AFM). A Figura 3-14 representa uma dessas visualizações, onde pode ser observada a textura deixada pelo processo de rectificação, após a preparação das mesmas.

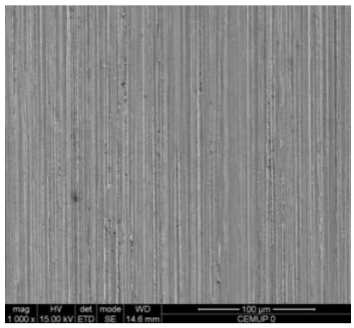


Figura 3-14 Imagem SEM da morfologia da superfície do substrato (provete não revestido) (x1000)

A Figura 3-15 representa uma imagem tridimensional da superfície da amostra, obtida por microscopia de força atómica (AFM), considerando uma área de análise de 50x50 µm, onde é possível observar a morfologia da superfície com marcas inerentes ao processo de rectificação e alguns "picos" de altura e distribuição não uniformes.

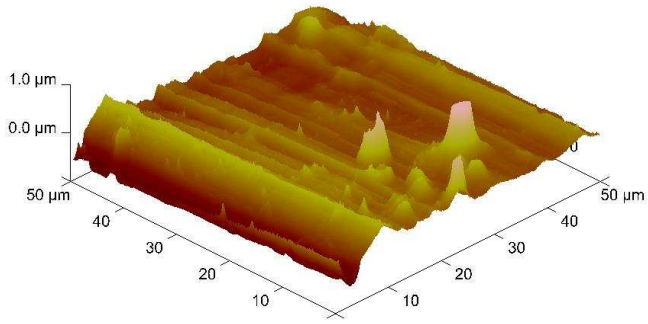


Figura 3-15 Imagem AFM da morfologia da superfície do substrato (amostra não revestida)

A imagem permite verificar a existência de certas irregularidades, identificadas por "picos" e "vales", além de uma textura típica de uma superfície submetida a um processo de rectificação plana.

3.4.3 **Medição da rugosidade da superfície dos substratos**

A medição da rugosidade da superfície dos substratos foi efectuada por microscopia de força atómica, usando o equipamento referido no ponto 3.2.5.

Os valores apresentados foram obtidos a partir de amostras com 10x10 µm, por um apalpador cujo raio da ponta é inferior a 10 nm. A Figura 3-16 representa a textura da superfície de trabalho de um substrato (provete não revestido), referência "0".

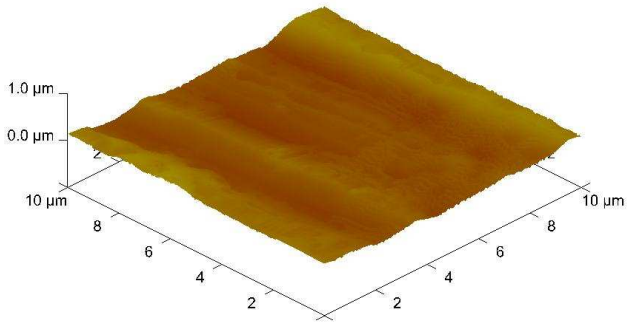


Figura 3-16 Imagem AFM da textura da superfície de trabalho do substrato (provete não revestido)

Os parâmetros de avaliação da rugosidade utilizados neste trabalho foram a rugosidade média aritmética (R_a) e a rugosidade máxima (R_t). De acordo com a norma DIN 4768, R_a é definido pela média aritmética dos valores absolutos das ordenadas dos afastamentos dos pontos do perfil de rugosidade, em relação à linha média, dentro do comprimento de cálculo. Como R_a é um valor médio e, por isso pode não dar uma informação totalmente correcta do estado da superfície, foi também

utilizado o parâmetro R_t, definido como a soma da cota do pico mais elevado do perfil com a maior das profundidades de vale do perfil, no interior do comprimento de avaliação (ISO 4287). Os valores obtidos de R_a e de R_t encontram-se apresentados na Tabela 3-4.

Tabela 3-4 Rugosidade de uma amostra não revestida obtida por microscopia de força atómica (AFM) a partir de uma área de análise de 10x10 µm

Referência da amostra	**Composição**	R_a [µm]	R_t [µm]
0	Não revestido	0.060	0.365

Os valores considerados para a rugosidade foram aqueles que tiveram como base uma área de análise de 10 x 10 µm, uma vez que as análises efectuadas com uma área de 50 x 50 µm, apresentam alguns picos e vales excessivamente pronunciados, relativamente à textura da superfície, conforme se pode observar na Figura 3-15. Neste caso, obtiveram-se os valores de R_a=0.128 µm e R_t=2.067 µm.

3.4.4 **Selecção e processo de deposição dos revestimentos**

Neste trabalho, foram analisados seis tipos de revestimentos com estruturas mono e multicamada, em que algumas das camadas se apresentaram nanoestruturadas. A Tabela 3-5 indica, para cada filme utilizado, a referência, a composição e a estrutura.

Tabela 3-5 Referência, composição e estrutura dos seis revestimentos ensaiados

Referência	**Composição**	**Estrutura**	**Gás**	**Alvos**
100	TiAlN	Monocamada	N	TiAl
101	CrN/TiAlCrSiN	Duas camadas nanoestruturadas	N	TiAlSi e Cr
102	CrN/CrCN/DLC	Três camadas nanoestruturadas	N + C_2H_2	Cr
103	TiAlSiN	Monocamada	N	TiAlSi
106	TiAlCrN	Monocamada nanoestruturada	N	TiAl e Cr
107	TiB_2	Monocamada nanoestruturada	Ar	TiB_2

Antes do processo de deposição, as amostras foram sujeitas a uma limpeza por ultra-sons, numa solução de etanol, durante 20 minutos. Após esta operação, foram montadas no reactor PVD para uma segunda limpeza em ambiente de vácuo, normalmente realizada por inversão da polarização.

A deposição dos filmes foi efectuada por um equipamento PVD de projecção catódica assistida por plasma (*unbalance magnetron sputtering)*, sendo os principais parâmetros utilizados, os seguintes: pressão do gás de 500 mPa, temperatura dos substratos de cerca de 500 ºC, intensidade de corrente no alvo de 20 Ampére e tempo de deposição de cerca de 4 horas. Neste processo de deposição, o suporte das amostras a revestir é animado de movimento de rotação de cerca de 1 rpm, de modo a expor as superfícies a revestir aos alvos e, deste modo, obter uma composição tão homogénea quanto possível. A tensão de polarização variou de filme para filme.

Dado o objectivo deste trabalho – estudar o comportamento de revestimentos PVD em insertos para moldes de injecção de plásticos - os parâmetros de deposição foram seleccionados de forma a reproduzirem a prática industrial, em que se privilegia a taxa de deposição e, naturalmente, a adesão dos filmes aos substratos.

Para se efectuar o estudo do comportamento ao desgaste, em ambiente industrial, dos seis revestimentos seleccionados, em diferentes etapas, foi necessário definir um número de injecções a que cada um dos insertos estivesse sujeito. Foi definido o valor de 45000 injecções, correspondente a 90000 peças, já que o molde produz duas peças por ciclo de injecção.

A caracterização dos seis filmes utilizados neste trabalho foi composta pelas etapas e métodos seguintes:

- Caracterização da morfologia — SEM / EDS
- Caracterização da composição química — Microsonda electrónica
- Caracterização da rugosidade — AFM
- Caracterização da espessura — SEM
- Caracterização do estado de tensão — XRD
- Caracterização da adesão — Indentação deslizante (*scratch test*)
- Caracterização da dureza — Ultramicrodureza
- Caracterização do módulo de elasticidade — Ultramicrodureza
- Caracterização do desgaste no “inserto” — Perfilometria
- Caracterização do desgaste por micro-abrasão — Tribómetro de esfera rotativa
- Análise dos mecanismos de desgaste — SEM / EDS e Microscopia óptica

Finalmente foi efectuada a análise do desgaste em ambiente industrial, mediante a aplicação de insertos metálicos no equipamento de moldação por injecção de plásticos reforçados com fibra de vidro.

3.4.5 **Caracterização da morfologia dos revestimentos**

A caracterização da morfologia dos filmes foi efectuada por microscopia electrónica de varrimento (SEM). A observação dos filmes foi efectuada de topo e transversalmente, sendo esta última afectada de um certo ângulo, de forma a permitir a análise simultânea da superfície da amostra e da sua secção transversal. O processo utilizado na preparação da amostra para a vista transversal consistiu em efectuar um entalhe que facilitasse a posterior fractura mecânica, conforme indicado na Figura 3-17.

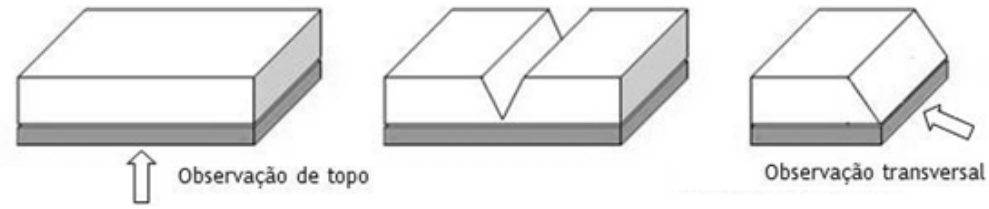
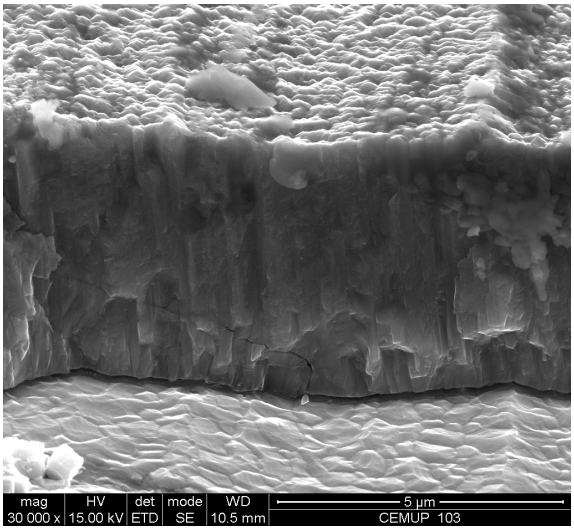


Figura 3-17 Sequência do processo de fractura de um provete para observação da morfologia sob vários ângulos

A observação dos seis filmes, correspondentes às seis amostras, permitiu verificar que a topografia dos mesmos seguiu, praticamente na íntegra, a morfologia patenteada pelos substratos, a qual é resultante do processo de rectificação plana das suas superfícies. A Figura 3-18 a) ilustra esse aspecto, típico dos filmes efectuados por PVD.

a) 

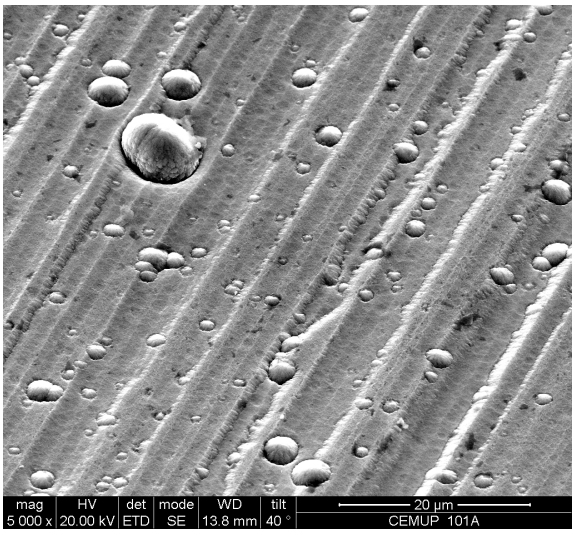
b) 

Figura 3-18 a) Imagem resultante da observação morfológica e tipologia de crescimento do filme da amostra 103 e b) imagem da superfície da amostra 101, evidenciando a existência de aglomerados

Em alguns filmes foi também observada a distribuição aleatória de partículas com maiores dimensões, designadas por agregados, que sobressaem na superfície do filme, conforme representado na Figura 3-18 b). A origem destas partículas pode estar relacionada com diversos aspectos, tais como:

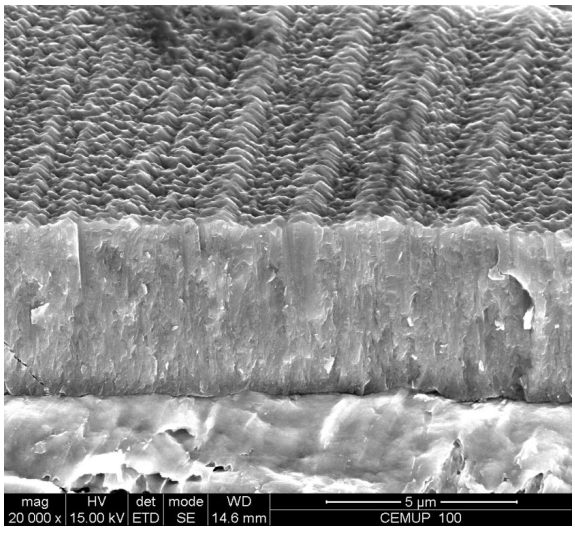
- As irregularidades do substrato, que podem ser devidas ao processo de rectificação, actuam como pontos de elevada energia de superfície, que potenciam uma deposição preferencial nesses locais.
- Libertação de partículas de maiores dimensões, e respectiva projecção, na fase inicial do processo de deposição, que irão privilegiar a formação de agregados de partículas, centrados em torno da partícula inicial, que beneficiam do facto de não existir a competitividade desejada, em termos de crescimento, das partículas adjacentes. Neste caso, é formada uma fronteira de grão bem definida entre este agregado e as colunas de crescimento adjacentes, e o agregado vai crescendo de forma solitária à medida que novas camadas de partículas atómicas se vão adaptando às estruturas colunares que se vão desenvolvendo em seu redor;
- As partículas de maiores dimensões, projectadas a partir do alvo, devido à sua maior massa, terão maior energia cinética à chegada à superfície, e penetrarão na superfície, aproveitando a estrutura colunar previamente existente, devido à formação das camadas iniciais do filme;
- Concentração e aglutinação de colunas numa determinada fase do crescimento, apenas em locais onde ocorram condições físicas e termodinâmicas propícias à formação de aglomerados deste género.

A forma robusta e bem implantada como estes agregados estão inseridos no filme, permite prever que serão necessárias tensões de corte bastante fortes na face superior destes aglomerados para que estes se possam libertar do filme e levar à sua desagregação. Mesmo assim, é previsível que, perante forças de corte pontuais desenvolvidas na sua extremidade (a primeira a entrar em contacto com a contra-face), se verifique uma deslocação e/ou destacamento do agregado, deixando a respectiva lacuna no filme. Em termos tribológicos, e considerando o contacto com outro corpo duro, este facto é completamente indesejável, já que a libertação de um agregado destes implicaria a presença de um "terceiro corpo" no contacto, podendo provocar danos consideráveis no seu deslocamento, tanto devido à sua dureza como devido às suas dimensões. Será previsível que aconteça um processo deste tipo no ensaio de micro-abrasão por esfera rotativa, já que as forças pontualmente desenvolvidas são consideráveis.

No caso do filme multicamada CrN/CrCN/DLC, a camada exterior de DLC, rica em C sob a forma de grafite, actua como lubrificante sólido, minimizando o efeito do impacto das fibras de vidro com a superfície e, deste modo, tornando este "terceiro corpo" benéfico em termos de desgaste.

No entanto, se considerarmos o caso prático em estudo, estas partículas, quando se libertarem, entrarão no fluxo de plástico reforçado e passarão a integrar a peça moldada ou um dos seus alimentadores. No entanto, neste caso, a sua desagregação será menos provável, ou ocorrerá apenas ao fim de um longo período de trabalho, já que as forças constantemente desenvolvidas são menores. Aqui, será de destacar o impacto causado pelo fluxo de fibras de vidro que, dependendo da sua orientação e velocidade, serão as principais responsáveis pelo fenómeno de destacamento de aglomerados.

Na Figura 3-19, que representa a secção transversal do revestimento de TiAlN (amostra 100), é possível observar que o crescimento do filme ocorreu de forma perfeitamente organizada e que a estrutura é do tipo colunar, sendo esta resultante da acumulação sucessiva de partículas projectadas a partir do alvo. Tal como em outros filmes, a existência de aglomerados foi também observada (Figura 3-19 b).

a) 

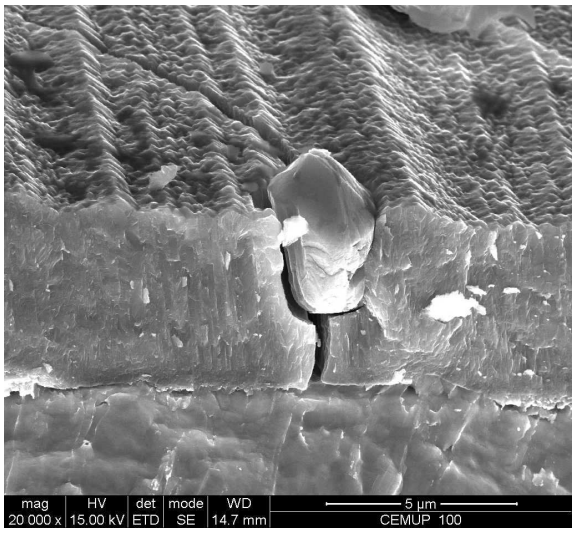
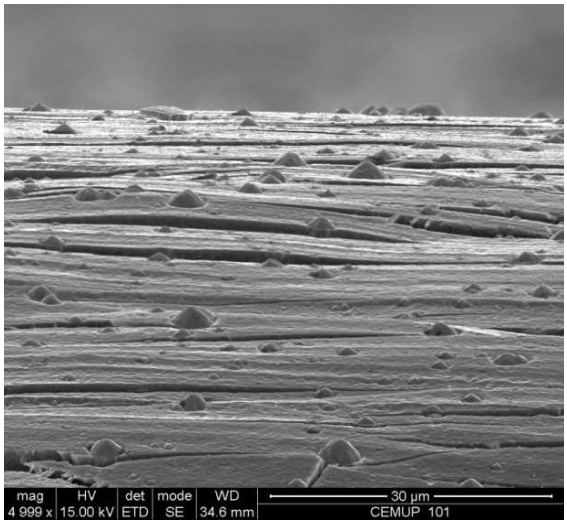
b) 

Figura 3-19 Imagens resultantes da observação morfológica e tipologia de crescimentos de um filme de TiAlN, correspondente à amostra 100

Num processo de moldação por injecção de plásticos, o deslizamento do polímero contra a superfície revestida, provoca tensões de corte na interface substrato/revestimento. Nestes casos, a estrutura colunar apresenta a vantagem de não favorecer a progressão de fendas em direcções paralelas à superfície do substrato (podendo mesmo impedi-la), minimizando deste modo o aparecimento de alguns dos mecanismos de desgaste já perfeitamente identificados em certos revestimentos.

A Figura 3-20 a) representa a superfície da amostra 101 (CrN/TiAlCrSiN), onde é possível verificar a sua estrutura e morfologia. A irregularidade da superfície denota o método de fractura mecânica utilizado para permitir a observação da sua secção. Neste filme, cuja estrutura colunar não é tão

perceptível, é possível observar, de forma clara, a existência de pequenos agregados uniformemente embebidos na superfície. Em b) é possível observar a forma como essas partículas estão implantadas no filme, sendo clara a massa da partícula que fica embebida no filme e aquela que fica exposta na superfície. A geometria da parte embebida é facilitadora do seu destacamento do filme.

a) 

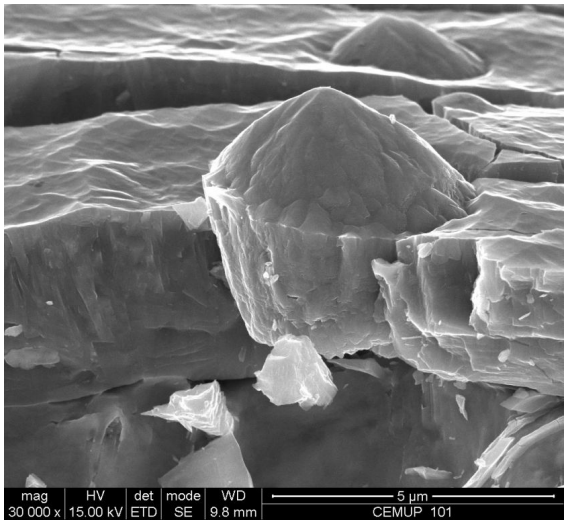
b) 

Figura 3-20 a) Imagem resultante da observação morfológica da superfície do filme de CrN/TiAlCrSiN com partículas distribuídas aleatoriamente e b) imagem ampliada de uma dessas partículas

A Figura 3-21, relativa ao filme de CrN/CrCN/DLC (amostra 102), mostra uma estrutura multicamada bem definida assim como a forma como a topografia do substrato foi seguida quase na íntegra pelo filme depositado. A topografia do revestimento apresenta uma estrutura regular, com as extremidades das colunas arredondadas, o que é típico dos filmes de DLC (Holmberg e Matthews 1994).

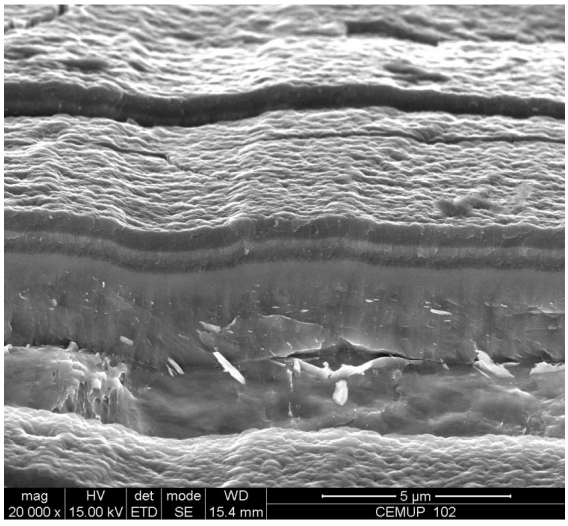


Figura 3-21 Imagem resultante da observação morfológica e tipologia de crescimento de um filme de CrN/CrCN/DLC, correspondentes à amostra 102

A Figura 3-22 mostra uma parte da superfície do filme de TiAlSiN, relativa à amostra 103, onde é possível observar uma grande homogeneidade na dimensão das colunas, aqui evidenciada pelas suas extremidades, assim como a existência de partículas / agregados integrados na estrutura colunar, os quais apresentam dimensões consideráveis.

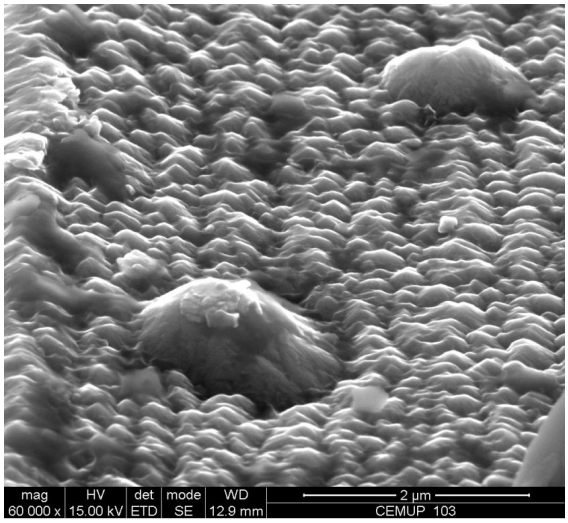
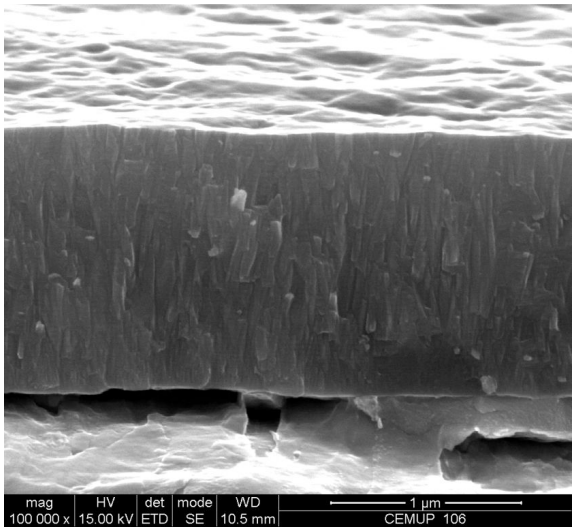


Figura 3-22 Imagem resultante da observação morfológica e tipologia de crescimento de um filme de TiAlSiN, correspondentes à amostra 103

Estes agregados foram observados nos filmes de TiAlCrN (amostra 106) e de TiB_2 (amostra 107), conforme se pode observar na Figura 3-23e na Figura 3-24. De acordo com o modelo de *Thornton*, apresentado no ponto 2.5.5.3, o filme TiAlCrN apresenta uma estrutura que se situa entre as zonas 1 e T, enquanto o TiB_2 corresponde à zona T.

a)



b)

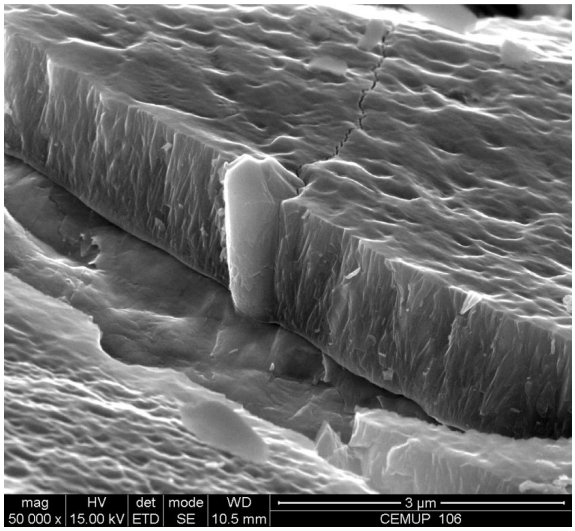
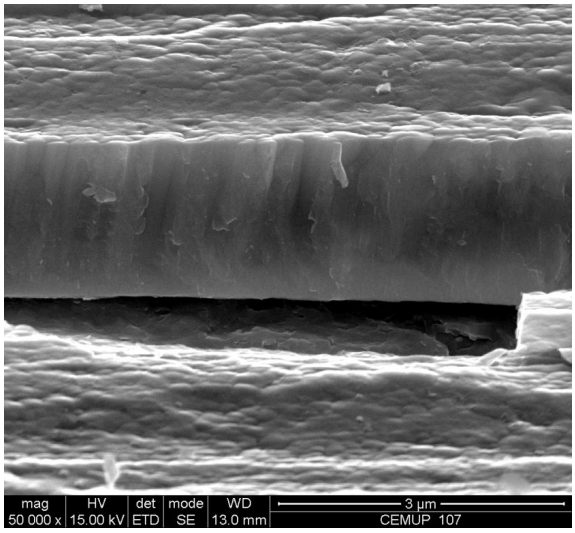


Figura 3-23 a) Imagem resultante da observação morfológica da superfície do filme de TiAlCrN e b) imagem ampliada 50000x de uma partícula / agregado

A Figura 3-23 mostra como essas partículas / agregados se formam desde o início da deposição, mantendo total independência relativamente ao filme, crescendo, no entanto, em paralelo.

a) 

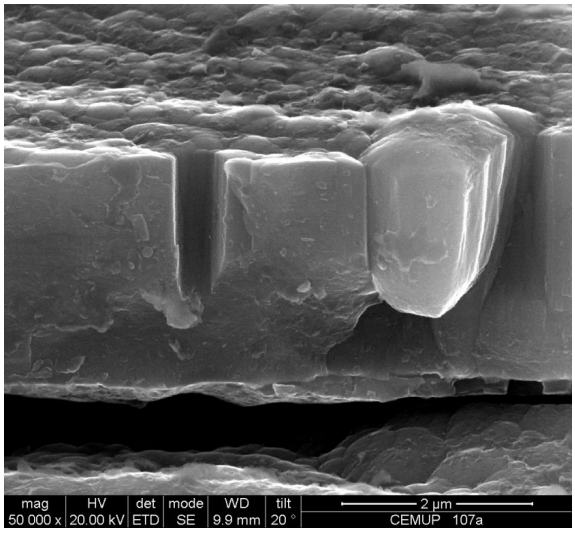
b) 

Figura 3-24 a) Imagem resultante da observação morfológica da superfície do filme de TiB_2 e b) imagem ampliada de uma dessas partículas

Quando se efectua a fractura mecânica do filme, verifica-se que os aglomerados que estavam implantados na fronteira se destacam de forma relativamente fácil. O mesmo não sucederá, certamente, quando estiverem totalmente incorporados no filme, devido à elevada relação entre a altura imersa no filme versus a altura exteriormente exposta do aglomerado. A Figura 3-24 b) ilustra a forma como essas partículas se destacam do filme na fractura.

3.4.6 **Determinação das fases dos filmes depositados**

Foram efectuados testes de difracção de raios-X em todas as amostras. No entanto, verificou-se que, à excepção dos filmes 102 (CrN/CrCN/DLC) e 107 (TiB_2), todos os revestimentos apresentavam estruturas amorfas, pelo que os difractogramas daí resultantes se mostraram inconclusivos, ou seja, sem picos vincados correspondentes aos planos cristalográficos dos elementos presentes no revestimento. De notar, entretanto, que, em termos tribológicos, os filmes com estruturas amorfas apresentam, em geral, melhor comportamento do que os filmes cristalinos. A Figura 3-25 representa o difractograma do filme 102 onde é possível observar a presença de picos que identificam o CrN e também o *Fe*-α, sendo este proveniente do substrato e a Figura 3-26 representa o difractograma do filme 107 onde é possível observar a presença de picos que identificam o TiB_2 e também o *Fe*-α, sendo este proveniente do substrato.

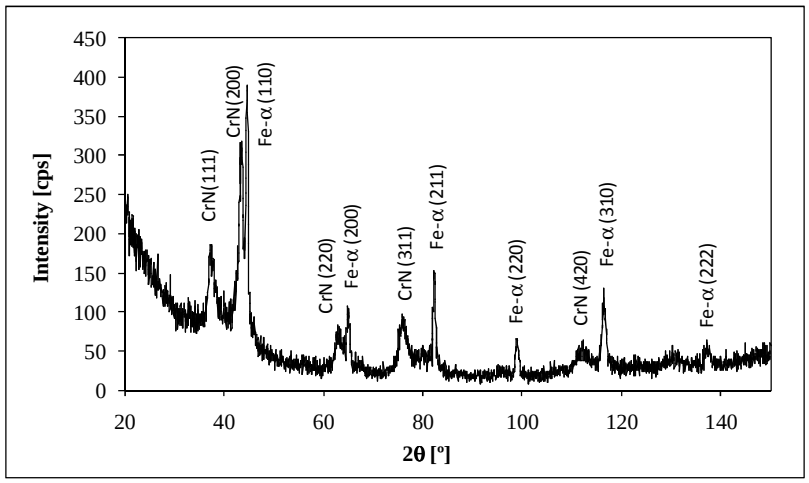


Figura 3-25 Espectro XRD do filme CrN/CrCN/DLC depositado sobre um substrato de aço AISI P20

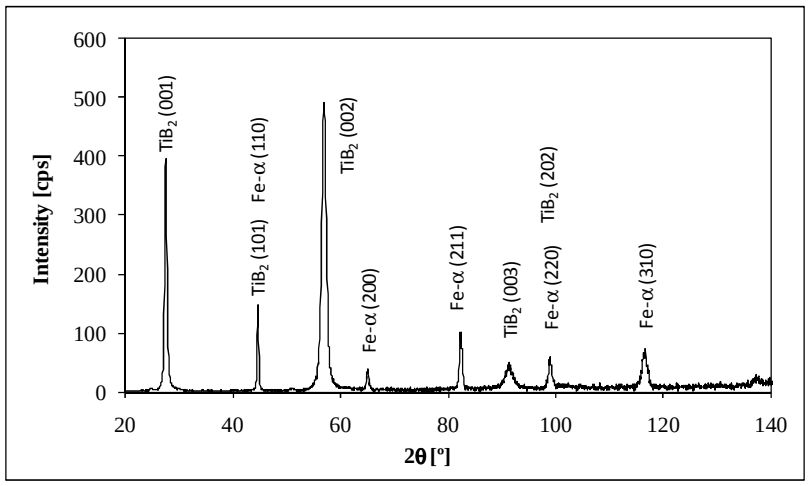


Figura 3-26 Espectro XRD do filme TiB_2 depositado sobre um substrato de aço AISI P20

3.4.7 **Determinação da composição química dos filmes**

A composição química dos filmes foi determinada pela técnica EPMA (*Electron Probe Microanalysis)* a partir de uma microsonda electrónica marca CAMECA, modelo SX-50, equipada com um sistema WDS (*Wavelength Dispersive Spectroscopy*). Para cada amostra foram efectuadas cinco ensaios. Os resultados foram expressos em percentagem de massa (%wt.) e em percentagem atómica (%at.), conforme apresentado em anexo. A Tabela 3-6 indica a média e o desvio padrão calculado para cada amostra, em percentagem atómica, com base nos cinco ensaios efectuados.

Tabela 3-6 Valores obtidos (% at.) nos ensaios efectuados de microanálise por sonda electrónica

Amostra	N (%at.)	O (%at.)	Al (%at.)	Si (%at.)	Ti (%at.)	Cr (%at.)	B (%at.)
100 TiAlN	49.77 ± 1.09	1.17 ± 0.17	26.91 ± 0.67		22.15 ± 0.47		
101 CrN/TiAlCrSiN	44.92 ± 1.91		2.55 ± 0.19	1.26 ± 0.08	1.29 ± 0.11	49.97 ± 1.60	
103 TiAlSiN	46.24 ± 0.49	1.33 ± 0.17	10.56 ± 0.14	4.56 ± 0.04	37.31 ± 0.48		
106 TiAlCrN	49.04 ±0.94	1.40 ± 0.52	23.41 ± 0.37		26.13 ± 0.54	0.02 ± 0.03	
107 TiB_2		2.00 ± 0.09			26.94 ± 0.03		71.06 ± 0.06

Relativamente à amostra 102, composta por um filme multicamada de CrN/CrCN/DLC, não são mostrados valores correspondentes à análise da composição química. De facto, a microsonda electrónica apresenta uma área de análise de cerca de 1 µm de diâmetro. Visto as camadas de CrN e CrCN possuírem espessuras inferiores a 1 µm, a determinação da composição química interferia com as camadas adjacentes, influenciando e diminuindo o rigor à análise.

3.4.8 **Medição da rugosidade da superfície de trabalho das amostras**

A medição da rugosidade das superfícies de trabalho foi efectuada por microscopia de força atómica (AFM) com base em amostras de 10 x 10 µm e de 50 x 50 µm. A Figura 3-27 e a Figura 3-28 representam, como exemplo, a imagem tridimensional da superfície de trabalho da amostra 100 (TiAlN) a partir de uma amostra de 10 x 10 µm e de 50 x 50 µm, respectivamente.

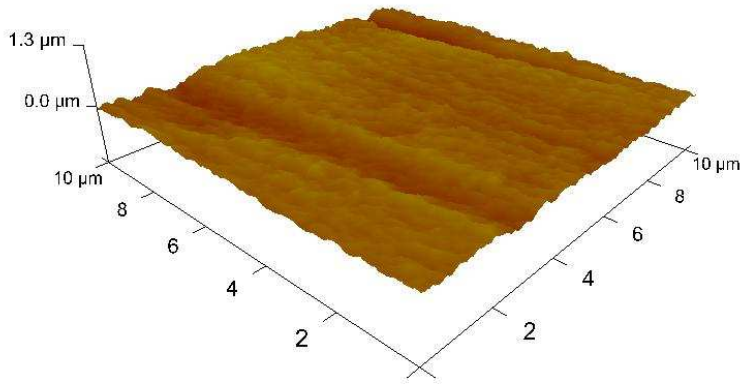


Figura 3-27 Representação tridimensional da superfície de trabalho da amostra 100, efectuada por microscopia de força atómica, a partir de uma área de 10 x 10 µm

Conforme se pode observar através da Figura 3-28, a topografia da superfície da amostra 100, com revestimento de TiAlN, para uma área de análise de 50 x 50 µm, apresenta alguns 'picos' distribuídos aleatoriamente, correspondentes ao crescimento de agregados, sendo que estes se ficarão a dever, muito provavelmente, aos parâmetros utilizados no processo de deposição PVD sputtering.

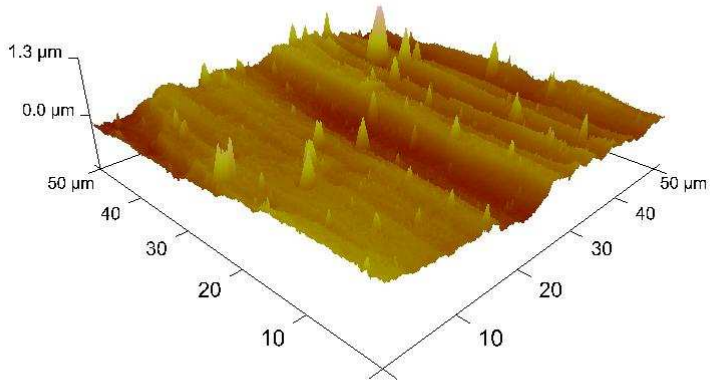


Figura 3-28 Representação tridimensional da superfície de trabalho da amostra 100, efectuada por microscopia de força atómica a partir de uma área de 50 x 50 µm

Tratando-se de revestimentos que foram produzidos industrialmente, os parâmetros de deposição são, muitas vezes, optimizados em termos de adesão e taxa de deposição, sendo relegados para segundo plano outros aspectos considerados comercialmente de menor relevância funcional, como a formação de agregados nos filmes.

Uma análise sistemática efectuada por microscopia de força atómica sobre as seis amostras permitiu efectuar a medição da rugosidade média aritmética (R_a) e da rugosidade máxima (R_t), conforme apresentado na Tabela 3-7.

Tabela 3-7 Rugosidade dos provetes revestidos obtida por AFM tendo por base áreas de análise de 10x10 µm

Referência da amostra	**Composição**	R_a [µm]	R_t [µm]
0	**Não revestido**	**0.060**	**0.365**
100	TiAlN	0.058	0.517
101	CrN/TiAlCrSiN	0.033	0.414
102	CrN/CrCN/DLC	0.054	0.385
103	TiAlSiN	0.061	0.635
106	TiAlCrN	0.034	0.276
107	TiB_2	0.052	0.607

Os valores da rugosidade das diversas superfícies revestidas, comparativamente com a rugosidade do substrato, permitem confirmar a situação verificada aquando da análise da morfologia no que respeita à regularidade do filme. A rugosidade é normalmente reduzida pelo processo PVD, através de uma concentração preferencial de partículas nos vales, em detrimento da deposição nos picos. No entanto, poderá verificar-se que a situação difere de filme para filme.

3.4.9 **Medição da espessura dos revestimentos**

Neste trabalho, a espessura dos seis filmes PVD, mono e multicamada, foi analisada e medida por microscopia electrónica de varrimento (SEM). Além da medição da espessura do filme, ou das diferentes camadas que o constituem, este método de análise permitiu também observar as nanoestruturas e avaliar o respectivo período bem como a espessura de cada uma das finas películas que constituem cada uma das camadas, em filmes onde a deposição recorreu a diferentes alvos e a rotação do porta – amostras gerou a deposição de sucessivas películas de diferente constituição.

Para a análise da espessura recorreu-se ao corte em serra de disco das amostras em secção, seguida de uma cuidada preparação metalográfica, a qual incluiu a montagem a quente com baquelite, lixagem com granulometrias de 220, 500, 800 e 1200 mesh, seguida de polimento com pasta de diamante com as granulometrias de 3μm e 1μm. A montagem em baquelite permitiu um melhor manuseamento durante a posterior preparação (lixagem e polimento), facilitando também a posterior montagem no microscópio electrónico de varrimento (SEM). Houve o cuidado de efectuar uma rotação de 90º cada vez que foi trocada a lixa, por forma a que cada lixa fosse eliminando os riscos deixados pela anterior. A Figura 3-29 representa, de forma esquemática, uma amostra montada em resina.

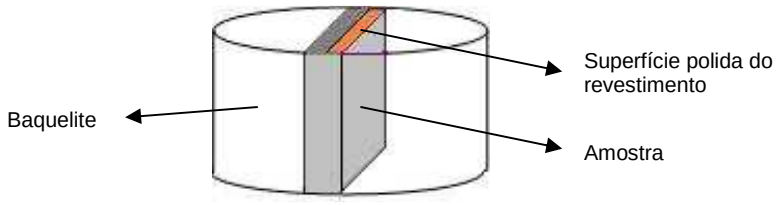


Figura 3-29 Representação esquemática de uma amostra montada em resina

A observação efectuada às superfícies resultantes do corte das diversas amostras, após preparação metalográfica, permitiu verificar que, para os seis filmes, a espessura se apresentou muito regular. Atendendo a que o tempo de deposição foi similar para todas as amostras, e considerando ainda que o processo de deposição foi contínuo (todos os alvos estavam dentro do reactor antes do processo, sendo colocados em funcionamento quando conveniente) o atrás referido vem demonstrar que a diferença de

espessuras se ficará a dever essencialmente à diferença de parâmetros registada entre deposições. A Figura 3-30 ilustra estes aspectos através da análise efectuada às amostras 102 (CrN/CrCN/DLC) e 107 (TiB_2).

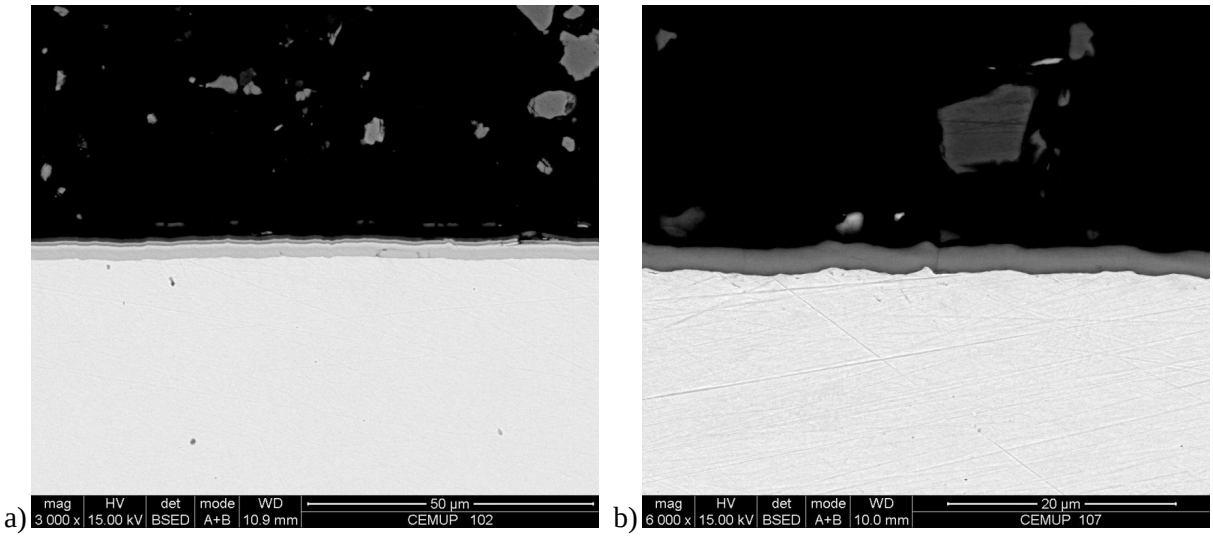


Figura 3-30 Vista em corte dos filmes a) 102 (CrN/CrCN/DLC) e b) 107 (TiB_2), onde é possível observar a regularidade da espessura assim como a forma como a topografia do substrato é seguida na íntegra pelo filme depositado

A observação efectuada à amostra 101 (CrN/TiAlCrSiN) revelou a existência de um filme composto por duas camadas com diferente composição química, conforme representado na Figura 3-31a). A espessura total é de 4.3 µm, tendo as primeira e segunda camadas 2.3 µm e 2.0 µm, respectivamente.

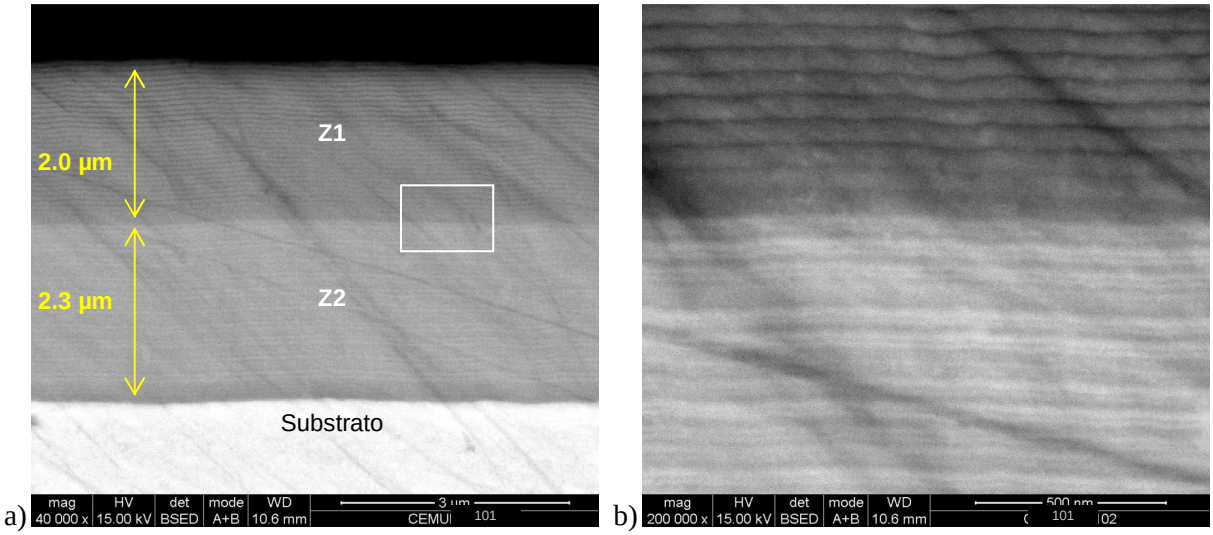


Figura 3-31 a) Vista em corte do filme da amostra 101 (CrN/TiAlCrSiN) onde é possível observar a existência de duas zonas com diferente composição química e b) vista da zona assinalada, onde é possível observar a nanoestrutura

Neste mesmo filme, uma observação com ampliação de 200000 vezes, permitiu verificar que as duas camadas deste filme apresentaram uma nanoestrutura, com um período de 65.1 nm, conforme representado na Figura 3-31b).

Os espectros de raios-X foram efectuados sempre que surgia qualquer tipo de dúvida relativamente à composição química dos constituintes apresentados. No caso da amostra 101 (CrN/TiAlCrSiN), foi possível verificar a existência de duas zonas em que a zona Z1 foi caracterizada pela existência de Al, Cr e Si e a zona Z2, essencialmente por Cr (Figura 3-32).

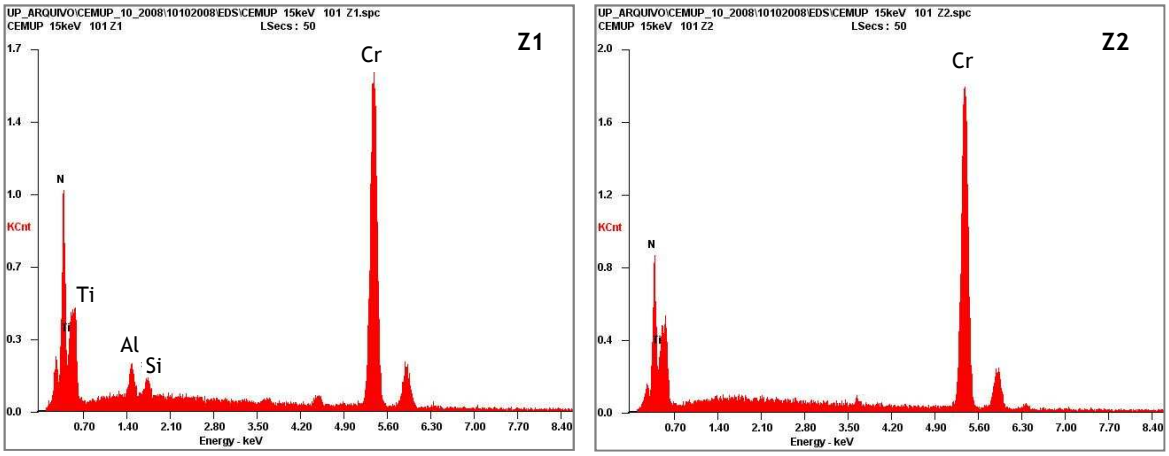


Figura 3-32 Espectros relativos às zonas Z1 e Z2 da Figura 3-31

A vista em corte da amostra 102 (CrN/CrCN/DLC) revelou a existência das três camadas com um total de 3.6 µm, tendo a primeira (CrN) 2.23 µm, a intermédia (CrCN) 630 nm e a exterior (DLC) 740 nm.

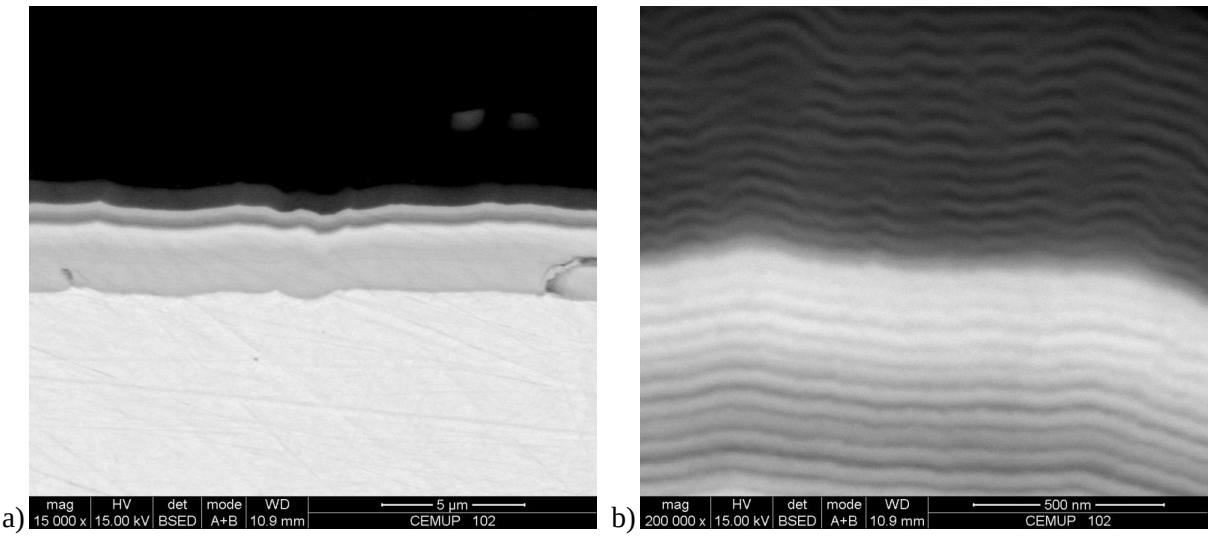


Figura 3-33 Vista em corte dos filmes 102 (CrN/CrCN/DLC), onde é possível observar a) a existência de três camadas e b) a nanoestrutura com um período de 52.7 nm

Neste mesmo filme, uma observação com ampliação de 200000 vezes, permitiu verificar que as três camadas deste filme apresentaram uma nanoestrutura, com um período de 52.7 nm, conforme representado na Figura 3-33.

Este tipo de nanoestruturas foi também verificado nos filmes monocamada, correspondentes às amostras 106 (TiAlCrN) e 107 (TiB_2), com períodos de 26.4 e 43.1 nm, respectivamente. O período correspondente a estas nanoestruturas dependerá directamente da velocidade de rotação imposta ao suporte dos substratos e da taxa de deposição característica de cada material do alvo, atendendo aos parâmetros seleccionados para o processo.

Os dados recolhidos após a observação e medição da espessura dos filmes encontram-se apresentados na Tabela 3-8.

Tabela 3-8 Característica dos filmes correspondentes às seis amostras utilizadas neste trabalho

Referência	**Composição**	**Espessura** [µm]	**Estrutura**	**λ** [nm]
100	TiAlN	3.5	Monocamada	-
101	CrN/TiAlCrSiN	4.3 (2.3 / 2.0)	Duas camadas nanoestruturadas	65.1
102	CrN/CrCN/DLC	3.6 (2.23 / 0.63 / 0.74)	Três camadas nanoestruturadas	52.7
103	TiAlSiN	4.5	Monocamada	-
106	TiAlCrN	1.3	Monocamada nanoestruturada	26.4
107	TiB_2	2.4	Monocamada nanoestruturada	43.1

De acordo com a Tabela 3-8, as seis amostras apresentam valores de espessura total do revestimento que variam entre 1.3 e 4.5 µm.

3.4.10 **Medição da dureza e do módulo de elasticidade dos revestimentos**

A avaliação da dureza e do módulo de elasticidade dos revestimentos utilizados neste trabalho foi efectuada pelo método de ultramicrodureza, a partir de um equipamento de marca Fischerscope®, modelo H100, instalado no Departamento de Engenharia Mecânica da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra (DEM.UC).

Este método, em que o deslocamento do indentador é controlado com precisão nanométrica, revelou-se o mais adequado devido ao facto dos filmes apresentarem espessuras compreendidas entre 1.3 e

4.5 µm o que corresponde a profundidades de indentação que variam entre, aproximadamente, 130 e 450 nm. Conforme já referido, com vista a minimizar a influência do substrato na determinação destas duas propriedades mecânicas, a profundidade de indentação não deve exceder um décimo da espessura dos filmes.

Para a selecção da carga, no caso de filmes multicamada, foi considerada a espessura total do revestimento, sabendo de antemão que a dureza obtida terá em conta essencialmente o filme mais próximo da superfície, embora fossem esperadas diferenças muito ténues entre a dureza das várias camadas. No caso particular da amostra 102, a carga utilizada na indentação foi determinada com base na camada exterior de DLC com 740 nm, de forma a evitar a influência das duas camadas de CrN e de CrCN.

Com vista a proporcionar as condições ideais de qualidade superficial para a realização dos ensaios de ultramicrodureza, os substratos foram lixados e, posteriormente, polidos com uma pasta de diamante de 3 µm, de forma a eliminar a textura superficial deixada pelo processo de rectificação, sendo, posteriormente, revestidos. Nos ensaios de ultramicrodureza, e atendendo às condições anteriormente enunciadas, o valor da carga (*P*) variou entre os 1.5, 10 e 50 mN. Durante os ensaios, foi registado deslocamento do penetrador Vickers em função da carga que ia sendo progressivamente aplicada, dando origem a um gráfico que, depois de devidamente tratado, permitirá a obtenção dos resultados de dureza e módulo de elasticidade pretendidos.

Os ensaios foram realizados em quatro etapas: (i) Carga: aplicação da carga *P*, numa direcção perpendicular à superfície do filme, até ser alcançado um valor máximo de carga P_{max} (valor predefinido), (ii) Fluência: manutenção dessa mesma carga durante 30 s (valor preestabelecido, necessário à acomodação do material), (iii) Descarga: recuo do indentador devido à remoção gradual da carga até que este deixe de estar em contacto com a superfície da amostra e, Fluência: manutenção de uma carga mínima de 0.4 mN durante 30 s de modo a promover a correcção da deriva térmica do equipamento.

O valor da dureza superficial do filme da amostra 102, devido ao facto de ser constituído por três camadas bastante finas, foi confirmado com recurso a um nanoindentómetro já que este tipo de equipamento apresenta maior sensibilidade pelo facto de possibilitar a utilização de cargas muito mais reduzidas. O equipamento utilizado, de marca Micro Materials®, modelo NanoTest, instalado na Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, permite a medição da dureza de filmes finos até 50 nm de espessura, através da utilização de cargas desde de 0.1 mN.

Este teste foi realizado em quatro etapas, tal como na ultramicrodureza, mas com algumas alterações de pormenor, como se segue: (i) Carga: aplicação da carga *P*, numa direcção perpendicular à superfície do filme, até ser alcançado um valor máximo de carga de 1.5 mN (P_{max}), (ii) Fluência: manutenção dessa mesma carga durante 5 s (valor preestabelecido, necessário à acomodação do material), (iii) Descarga: recuo do indentador devido à remoção gradual da carga até atingir 90% do valor da carga máxima, o que neste teste correspondeu ao valor de 1.35 mN e, (iv) Fluência: manutenção de uma carga correspondente a 10% do valor de P_{max}, (0.15 mN) durante 30 s de modo a promover a correcção da deriva térmica do equipamento. Foram realizadas 50 leituras em duas zonas diferentes da amostra, tendo os resultados sido confirmados, conforme representado na Figura 3-34.

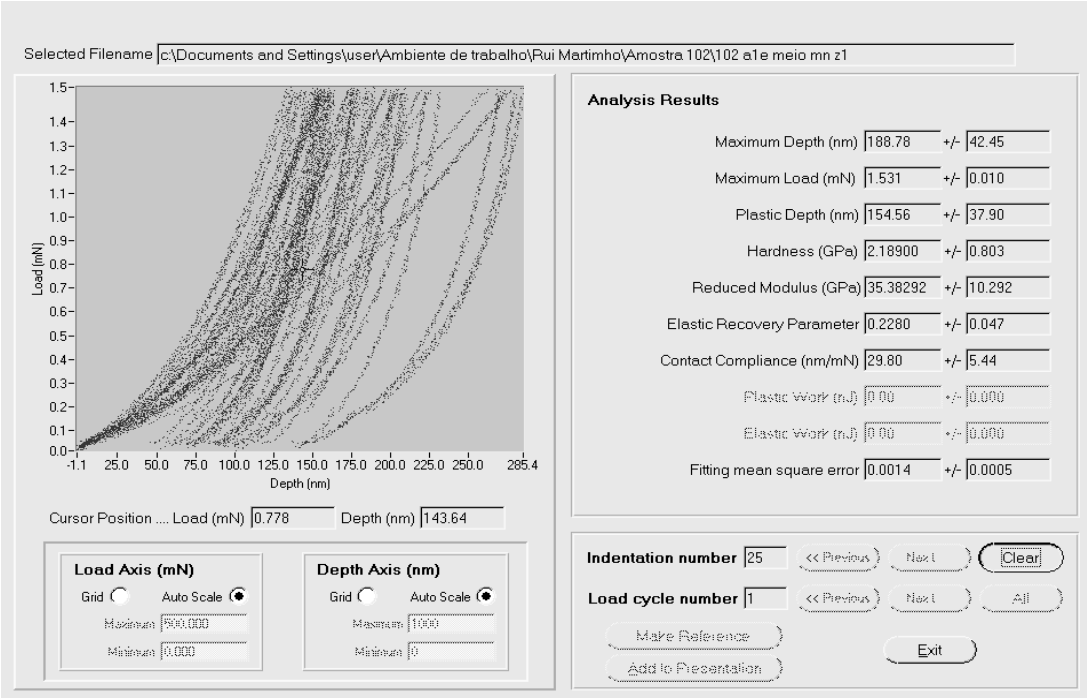


Figura 3-34 Resultados obtidos no ensaio de nanoindentação de uma das duas áreas avaliadas

Neste tipo de ensaios, durante o ciclo de carga-descarga, a relação entre a carga aplicada e o deslocamento do indentador é monitorizada continuamente e registada, permitindo o cálculo da dureza (*H*) e, através da lei de *Hooke*, a determinação do módulo de *Young* do filme (*E*). A partir destes valores é também possível calcular o rácio H^3/E_r^2 que é directamente proporcional à resistência que o filme oferece à deformação plástica. De acordo com Leyland e Matthews (2000), Musil et al. (2002) e Chang et al. (2009), filmes duros são, geralmente, também caracterizados pelo seu módulo de *Young* reduzido ($E_r=E/(1-\nu^2)$), onde *E* representa o módulo de *Young* e ν, o coeficiente de *Poisson* (~0.25). Nos ensaios efectuados neste trabalho, a avaliação destes parâmetros, foi efectuada a partir das curvas carga-descarga.

O reduzido valor de dureza da amostra 102 (2.2 GPa) ficou a dever-se ao facto da camada exterior de DLC apresentar uma estrutura formada por átomos de carbono com ligações essencialmente do tipo sp^2, semelhantes à ligação característica da grafite, que promovem um reduzido coeficiente de atrito, conferindo ao filme propriedades lubrificantes. Face à dificuldade sentida em caracterizar este filme da mesma forma que os restantes, foram efectuados ensaios *Vickers* com uma carga de 500 g, resultando daí para a dureza e módulo de elasticidade globais deste filme os valores de $HV_{0.5}$ 1941 (~19.2 GPa) e 288 MPa, respectivamente. A Tabela 3-9 representa os valores médios correspondentes às dez medições efectuadas para cada amostra, em que a segunda linha, correspondente à amostra 102, indica o valor médio da dureza global do filme, determinada pelo método *Vickers* $HV_{0.5}$.

Tabela 3-9 Valores obtidos nos ensaios de ultramicroindentação e dureza Vickers (amostra 102) com vista à determinação da dureza, do módulo de Young, o dos rácios H^3/E_r^2 e H/E

	Espessura [μm]	$P_{máx}$ [mN]	h_c [μm]	h_{max} [μm]	H [Gpa]	C [μm/mN]	E_r [Gpa]	H^3/E_r^2 [Gpa]	H/E_r [ ]
Substrato					4.0		225	0.0015	0.019
100 TiAlN	3.5	50	0.306	0.326	22.7	0.00201	304	0.135	0.074
101 CrN/TiAlCrSiN	4.3	50	0.262	0.289	30.9	0.00218	325	0.293	0.094
102 CrN/CrCN/DLC	3.6	1.5	0.158	0.193	2.2	0.00308	34	0.010	0.063
102 ($HV_{0.5}$)	3.6				19.2		288	0.085	0.067
103 TiAlSiN	4.5	50	0.317	0.346	21.8	0.00227	262	0.160	0.082
106 TiAlCrN	1.3	10	0.114	0.132	31.9	0.00425	269	0.507	0.122
107 TiB_2	2.4	50	0.242	0.291	37.9	0.00277	283	0.717	0.131

Para o substrato de aço AISI P20, os valores de H^3/E_r^2 e de H/E_r são 0.0013 e 0.018, respectivamente, considerando a dureza de 4 GPa e o módulo de elasticidade reduzido de 225 GPa.

A análise dos valores registados na Tabela 3-9 permitiu verificar o seguinte:

- O filme de TiB_2 apresentou a dureza mais elevada. Este facto ficou a dever-se à sua estrutura hexagonal, na qual os átomos de boro formam uma matriz com ligações covalentes. Esta leitura é corroborada por outros estudos anteriormente efectuados no mesmo material (Grancic et al. 2005, Liu et al. 2008).
- Os três revestimentos que apresentaram os valores de dureza mais elevados corresponderam, à excepção da amostra 102, aos filmes nanoestruturados.

- O valor da dureza da amostra 106 (TiAlCrN) está de acordo com estudos realizados por outros autores, como Luo et al. (1999).
- Conforme pode ser observado na Figura 3-35, para todas as amostras à excepção da 103, foi verificado que a um aumento do valor do rácio H/E_r, correspondeu um incremento do valor da dureza. Esta situação corrobora, mais uma vez, resultados anteriormente divulgados em outros trabalhos realizados por diversos investigadores (Leyland e Matthews 2000).

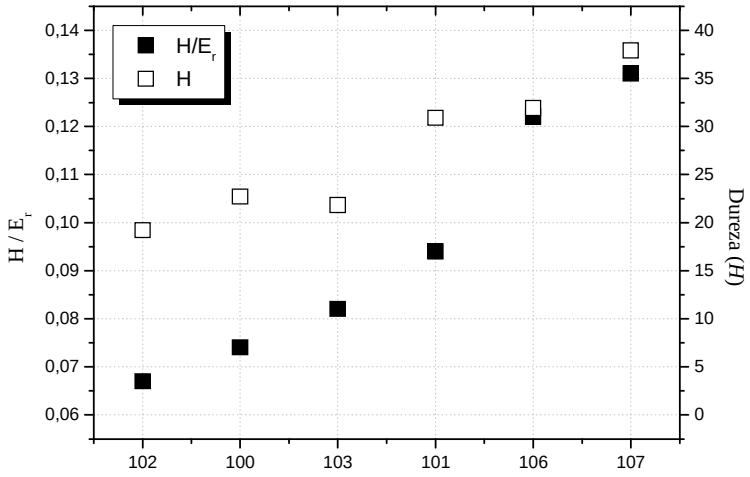


Figura 3-35 Rácio H/E_r vs Dureza (H)

Na Figura 3-36, que representa uma das curvas 'carga-descarga' relativa às amostras 101 e 107, é possível observar que a área compreendida entre as curvas de carga e descarga diminui à medida que a dureza do filme (*H*) aumenta.

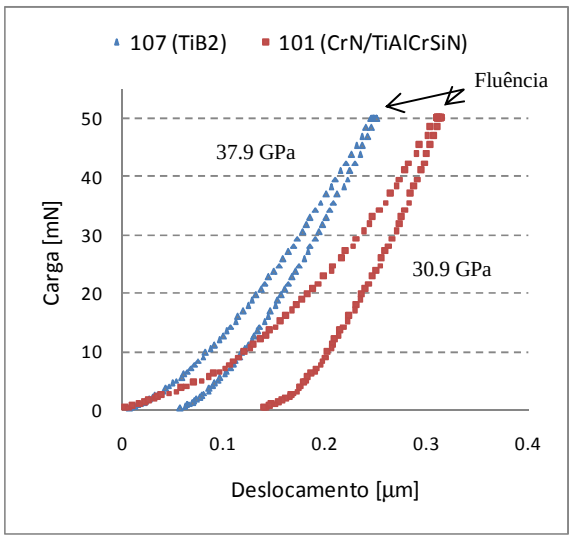


Figura 3-36 Curvas 'carga – descarga' relativas às amostras 101 (CrN/TiAlCrSiN) e 107 (TiB_2)

Na Figura 3-37, que representa a curva 'carga-deslocamento' relativa a um dos ensaios realizados à amostra 100, pode ser observada uma descontinuidade na curva de carga, correspondente à cedência do material a cerca de 10 mN.

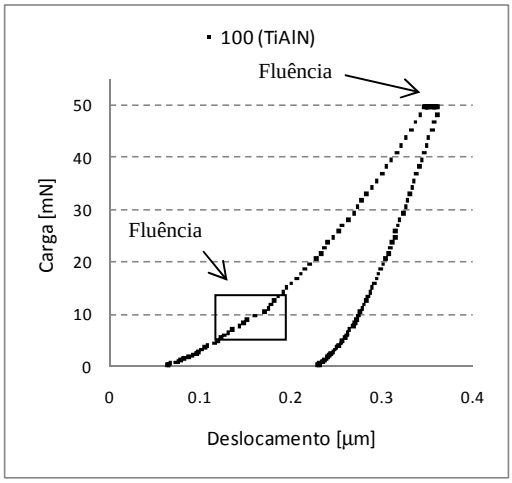


Figura 3-37 Curva 'carga-descarga' relativas à amostra 100 (TiAlN)

Devido ao facto de não haver uma relação directa entre a dureza (H) de um filme e o seu módulo de elasticidade reduzido (E_r), é possível que dois filmes com a mesma dureza exibam diferentes módulos e, consequentemente, diferentes valores de resistência à deformação plástica, dada pela relação H^3/E_r^2 (Musil et al. 2002). Neste trabalho, esta situação foi verificada nas amostras 101 e 106, assim como nas amostras 100 e 103, que apresentaram valores de dureza de 22.7 GPa e 21.8 GPa, módulo de *Young* reduzido de 304 GPa e 262 GPa e resistência à deformação plástica (H^3/E_r^2) de 0.135 GPa e 0.160 GPa, respectivamente (Figura 3-38).

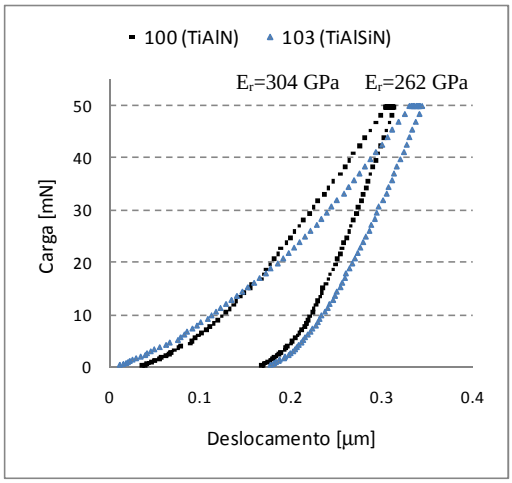


Figura 3-38 Curva 'carga – descarga' relativas às amostras 100 (TiAlN) e 103 (TiAlSiN)

A Figura 3-39 representa os valores de H^3/E_r^2 em função da dureza (H) das amostras medidos com cargas de 50 mN (amostras 100, 101, 103 e 107), 10 mN (amostra 106) e 1.5 mN (amostra 102).

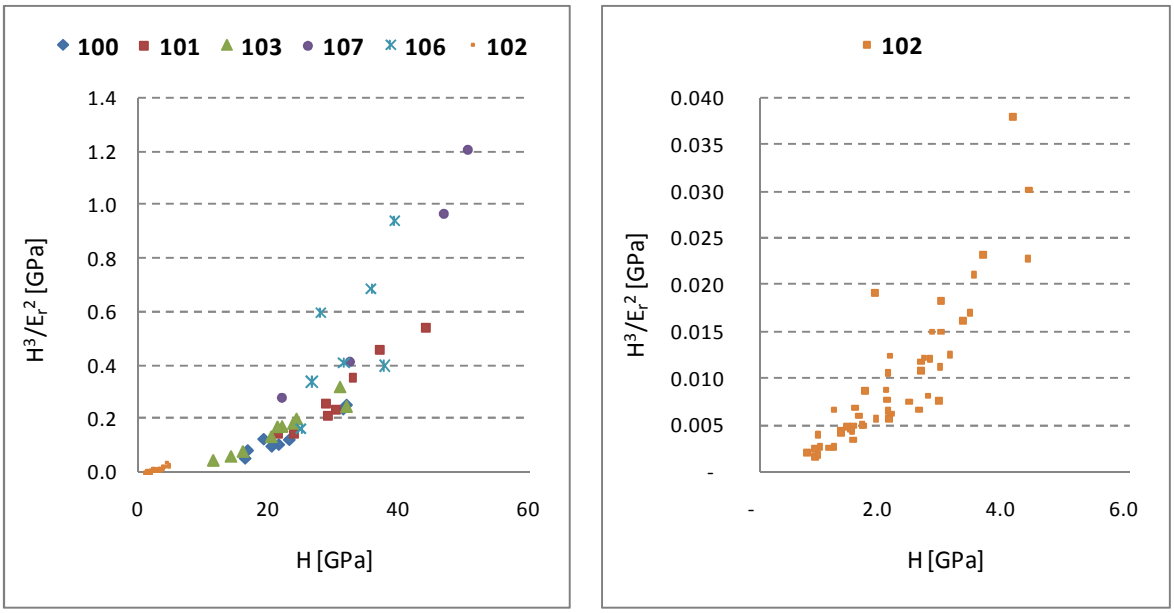


Figura 3-39 Relação H^3/E_r^2 em função da dureza (H) das amostras medidas com cargas de 50 mN (100, 101, 103 e 107), 10 mN (106) e 1.5 mN (102)

Segundo Musil (2000), a dureza dos filmes nanoestruturados está fortemente relacionada com o período (λ) dessas camadas. Esta dependência pode provocar grandes alterações na dureza dos filmes quando depositados em equipamentos industriais, devido à dificuldade em assegurar uma espessura constante em todas as camadas depositadas, particularmente quando a peça tem uma forma complexa.

A elevada dureza (H) é apenas um dos parâmetros que promove a resistência ao desgaste adesivo e abrasivo, devendo os revestimentos apresentar, também, elevada resistência à deformação plástica durante o contacto. No entanto, esta propriedade requer um reduzido módulo de elasticidade (E_r), já que a resistência dos materiais à deformação plástica é dada por H^3/E_r^2. Na Figura 3-40 estão representados os valores da dureza em função do módulo de elasticidade reduzido para as seis amostras estudadas. O gráfico da amostra 102 está representado separadamente, devido ao facto de ter sido utilizada uma carga de menor valor (1.5 mN).

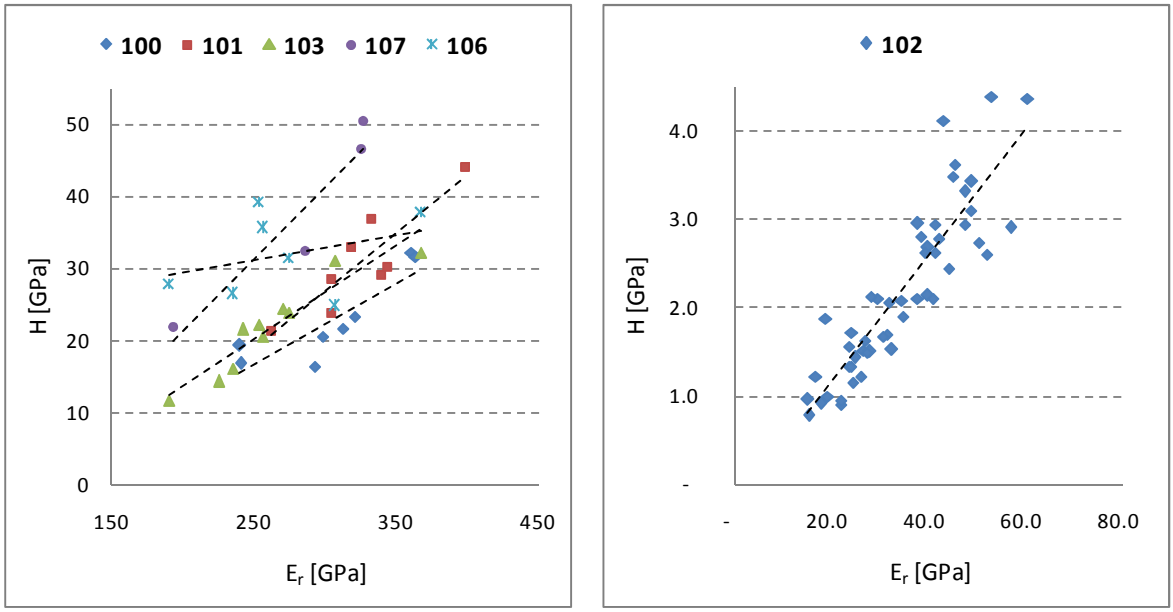


Figura 3-40 Dureza em função do módulo de elasticidade reduzido para as amostras estudadas

Na Figura 3-40 é possível observar a relação existente entre a dureza de um filme (*H*) e o seu módulo de *Young* reduzido (E_r). A dispersão de valores, identificada pelos pontos localizados em torno da linha de tendência, está relacionada com a variação de morfologia ou estrutura dos filmes.

De acordo com Musil et al. (2002), a determinação de propriedades mecânicas como a dureza (*H*) e o módulo de elasticidade (*E*) de filmes finos depende fortemente da carga aplicada ao indentador (*P*) usado nas medições o que, por sua vez, está relacionado com a profundidade de indentação (*h*). Assim sendo, o correcto valor de dureza corresponde àquele que (i) é independente da carga aplicada ao indentador e (ii) que não é afectado pelo substrato. No entanto, valores de *P* demasiado reduzidos, conduzem a problemas na determinação da área real de contacto entre o indentador e superfície de indentação enquanto que valores de *P* demasiado elevados levam a que a razão entre a profundidade de indentação (*h*) e a espessura do filme (*t*) seja superior a um valor máximo, adoptado pela maioria dos investigadores $(h/t)_{max}$=0.1, resultando na contribuição do substrato na determinação do valor da dureza do filme. Estas situações mostram que existe um determinado intervalo de valor da carga aplicada ao indentador (*P*), no qual a medição do valor de dureza (*H*) é aproximadamente constante, correspondendo este ao valor correcto da dureza.

3.4.11 **Caracterização da adesão dos revestimentos aos substratos**

A avaliação da adesão dos filmes depositados nas diversas amostras foi efectuada num equipamento de indentação deslizante, de marca CSEM REVETEST, instalado no Departamento de Engenharia Mecânica da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra (DEM.UC). O princípio de funcionamento deste equipamento encontra-se descrito no ponto 3.2.7.

Nos ensaios efectuados neste trabalho foram utilizados, como principais parâmetros: (i) carga normal e crescente de 0 a 80 N, (ii) incremento da carga por unidade de tempo de 100 $N \cdot min^{-1}$ e (iii) velocidade de translação da mesa de 10 $mm \cdot min^{-1}$. Os dois últimos parâmetros correspondem a valores recomendados pela norma BS EN 1071-3:2005.

A Figura 3-41 mostra o pormenor do equipamento utilizado, onde se pode observar uma amostra montada no suporte e o indentador com extremidade de diamante com raio de curvatura de 200 µm.

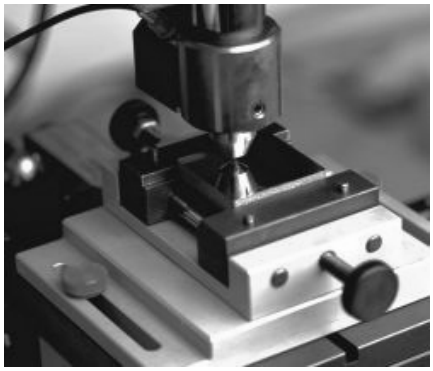


Figura 3-41 Pormenor de uma amostra montada no suporte do equipamento de indentação deslizante

Atendendo a que a superfície das amostras utilizadas neste ensaio apresentava a textura característica deixada pela mó e movimento de rectificação, e de forma a verificar a consistência dos resultados, foram feitos seis ensaios em cada amostra, sendo três na direcção dos sulcos provocados pela rectificação (direcção longitudinal), e três na direcção transversal, conforme ilustrado na Figura 3-42.

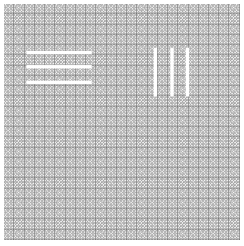


Figura 3-42 Diagrama esquemático da orientação dos ensaios de adesão em cada amostra

No final dos testes, as amostras foram observadas por microscopia óptica, tendo sido calculada a relação entre a distância total percorrida e o incremento de carga registado ao longo do ensaio. Assim, foi possível identificar o modo de falha inicial em cada sulco de ensaio e a carga normal que estaria a ser aplicada sobre o filme nesse momento. Esta análise permitiu estabelecer as cargas críticas de falha adesiva e coesiva para cada filme.

Foram observados diferentes modos e tipos de falhas os quais, por sua vez, permitiram a avaliação da carga crítica L_{c1}, no caso de falhas coesivas, e de L_{c2}, no caso de falhas adesivas. Conforme já referido, a carga crítica do filme (L_c) corresponde ao menor valor que, segundo Holmberg e Matthews (1994), correspondem, geralmente, às falhas coesivas que se verificam ao nível do revestimento, enquanto as de valor superior, correspondem às falhas adesivas entre o filme e o substrato.

A Tabela 3-10 indica as cargas críticas L_{c1} e L_{c2} para as direcções longitudinal (L) e transversal (T) relativamente à direcção da rectificação, calculados com base na média aritmética dos valores correspondentes às três medições efectuadas em cada direcção, conforme referido anteriormente.

Tabela 3-10 Cargas críticas L_{c1} e L_{c2} obtidos por medição efectuada por microscopia óptica para as direcções longitudinal (L) e transversal (T), relativamente à direcção da rectificação

Amostra	**Direcção** (L/T)	L_{c1} [N]	L_{c2} [N]	**Amostra**	**Direcção** (L/T)	L_{c1} [N]	L_{c2} [N]
100	L	22	31	103	L	25	29
	T	20	22		T	23	23
101	L	18	39	106	L		16
	T	16	25		T		13
102	L		11	107	L	11	26
	T		10		T	9	25

A análise da tabela permite verificar que o modo de falha coesivo nem sempre foi verificado e que os valores da carga crítica correspondentes à direcção longitudinal foram sempre superiores aos valores correspondentes à direcção transversal, principalmente no caso das falhas adesivas. Este facto fica a dever-se, muito provavelmente, aos sulcos provocados pelo processo de rectificação a que as amostras foram submetidas e mantidos após a deposição dos filmes. Esta situação quase não foi verificada no filme multicamada CrN/CrCN/DLC provavelmente devido ao facto da camada exterior DLC, rica em C sob a forma de grafite, actuar como lubrificante sólido, reduzindo, desta forma, o atrito.

A Tabela 3-11 representa os valores médios de L_{c1} e L_{c2}, assim como de propriedades mecânicas relevantes para a análise que se segue. No entanto, não se verificaram diferenças muito significativas

no modo de falha entre os vários ensaios efectuados em cada filme, mesmo atendendo à diferença de textura da superfície segundo cada direcção, o que veio provar que a textura influencia os valores de carga crítica registados, mas não altera drasticamente os modos de falha.

Tabela 3-11 Valores médios de carga crítica L_{c1} e L_{c2}, e propriedades mecânicas das seis amostras ensaiadas

	Espessura [µm]	L_{c1} [N]	L_{c2} [N]	H [Gpa]	E_r [Gpa]	H^3/E_r^2 [Gpa]	H/E_r [ ]
100 TiAlN	3.5	21	27	22.7	304	0.135	0.074
101 TiAlCrSiN	4.3	17	32	30.9	325	0.293	0.094
102 CrN/CrCN/DLC	3.6		11	19.2	288	0.085	0.067
103 TiAlSiN	4.5	24	26	21.8	262	0.160	0.082
106 TiAlCrN	1.3		15	31.9	269	0.507	0.122
107 TiB_2	2.4	10	26	37.9	283	0.717	0.131

Para o substrato de aço AISI P20, os valores de H^3/E_r^2 e de H/E_r são 0.0013 e 0.018, respectivamente, considerando dureza de 4 GPa, módulo de elasticidade reduzido de 225 GPa.

De forma a facilitar a análise dos valores obtidos, foi elaborado um gráfico (Figura 3-43) com base nos valores relativos ao modo de falha coesivo e adesivo, ordenado pelo valor correspondente à primeira ocorrência (carga crítica do filme L_c), independentemente da falha ser de natureza coesiva ou adesiva.

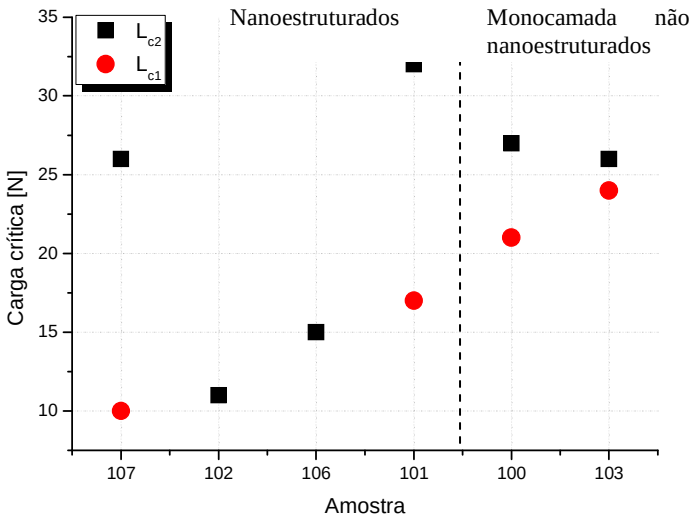


Figura 3-43 Gráfico ordenado de forma crescente, correspondente aos valores da carga crítica L_{c1} e L_{c2} relativos aos testes de adesão efectuados

De acordo com a norma BS EN 1071-3:2005, as cargas críticas correspondentes à ocorrência dos mecanismos de falha, dependem não só da adesão entre o filme e o substrato mas também de parâmetros tais como a carga por unidade de tempo, a velocidade de translação da mesa, o desgaste do indentador e a rugosidade do filme e do substrato. Outros parâmetros que poderão estar relacionados com os valores das cargas críticas são as propriedades do substrato, a dureza e a espessura dos filmes que, neste trabalho experimental, apresentam valores diferentes para as seis amostras. A análise do gráfico da Figura 3-43 permite observar que, das seis amostras ensaiadas, as que correspondem aos quatro valores menores de carga crítica são os filmes nanoestruturados.

Conforme pode ser observado na Figura 3-44, não foi verificada uma relação directa entre a dureza (H) e a carga crítica (L_c). Com efeito, para as amostras 101, 106 e 107 foi verificado que, quanto maior a dureza, menor a carga crítica (L_c).

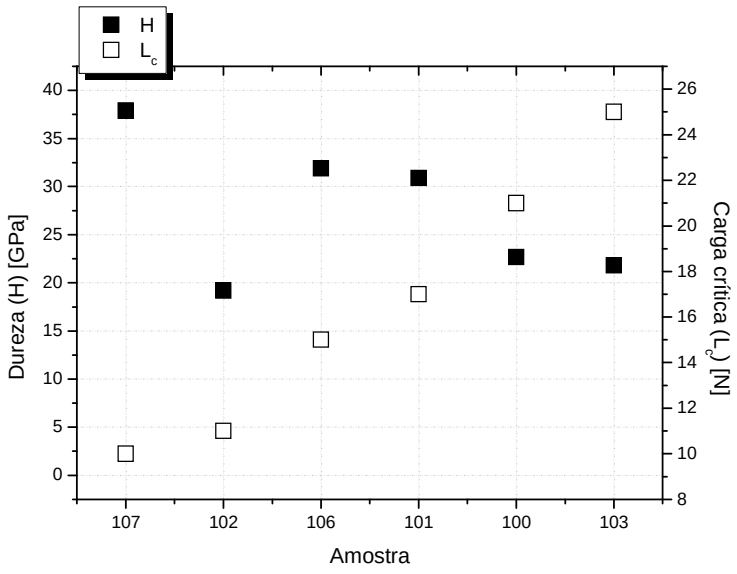


Figura 3-44 Relação entre a dureza (H) e a carga crítica (L_c) das amostras ensaiadas, ordenado por ordem crescente de carga crítica

Segundo Leyland e Matthews (2000) e Recco et al. (2009), a adesão dos filmes aos substratos é tanto maior quanto menor é a diferença entre a razão entre a dureza e o módulo de elasticidade reduzido (H/E_r) do filme e do substrato. A Figura 3-45 representa os filmes com os valores de H/E_r ordenados por ordem crescente, considerando que o valor de H/E_r do substrato é de 0.018. Conforme se pode observar, esta relação nem sempre está de acordo com os resultados obtidos nos testes de indentação deslizante.

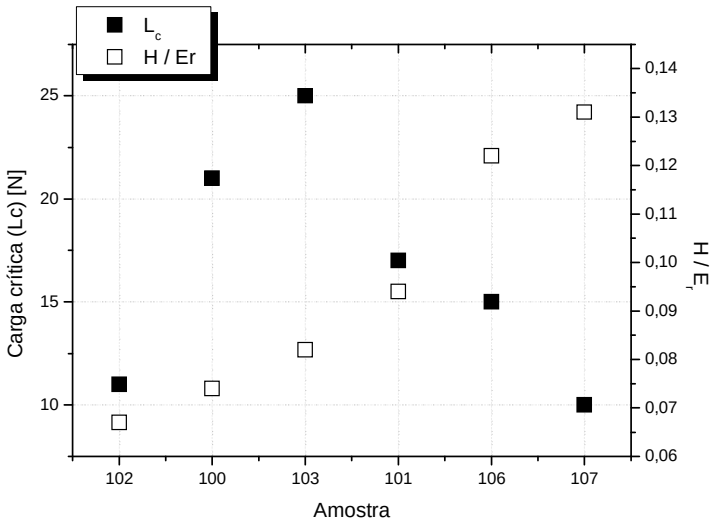


Figura 3-45 Relação entre a carga crítica (L_c) e a rácio H/E_r das amostras ensaiadas, ordenado por ordem crescente de H/E_r

O gráfico da Figura 3-46 permite observar que os filmes com relações de H/E_r próximas entre si apresentaram, no entanto, valores de resistência à deformação plástica significativamente diferentes. A amostra 102 (CrN/CrCN/DLC), cujo valor de resistência à deformação plástica de 0.085 GPa foi o mais reduzido, não apresentou falha coesiva. Este facto estará, concerteza, relacionado com as propriedades lubrificantes do filme de DLC depositado no topo da estrutura multicamada utilizada nesta amostra, a qual possui uma estrutura lamelar de fraca resistência ao corte, semelhante á da grafite.

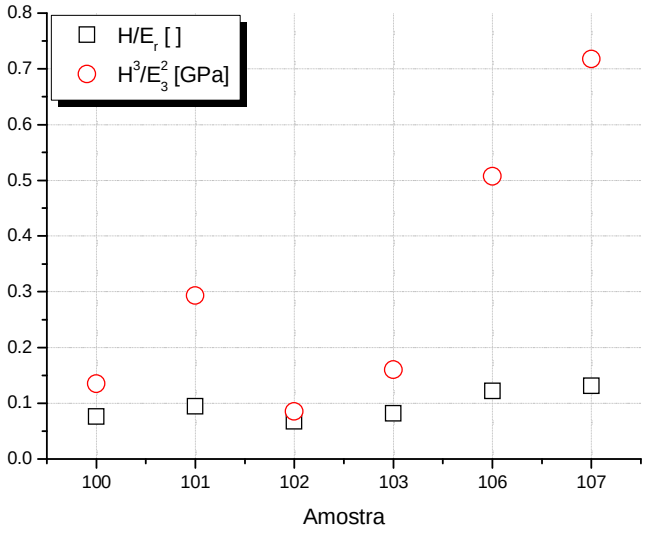


Figura 3-46 Relação entre os rácios H/E_r e H^3/E_r^2 das amostras ensaiadas

No filme monocamada de TiAlN (amostra 100) foi verificado o modo de falha coesiva, do tipo fissuração por deformação de proa "*conformal cracking*", identificadas por deformações semicirculares que ocorrerem no fundo do sulco formado pelo indentador durante o seu movimento de avanço. Este tipo de falha, que ocorreu à carga L_{c1} de 21 N, está representado na Figura 3-47 a).

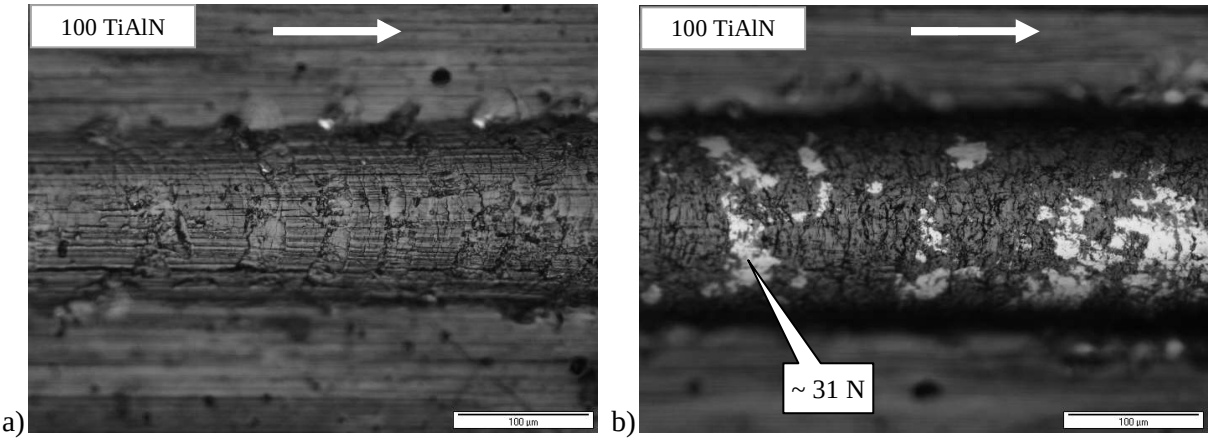


Figura 3-47 Imagem representativa de uma falha coesiva do tipo fissuração por deformação de proa "*conformal cracking*", verificada nas amostras 100 na direcção longitudinal, ou seja, segundo os sulcos de rectificação

Na mesma amostra e na mesma direcção, à carga L_{c2} de 31 N, foram verificados os primeiros sinais de falhas adesivas do tipo delaminação do revestimento no interior do canal de indentação, conforme representado na Figura 3-47 b). No entanto, na direcção transversal, ocorreu, à carga L_{c2} de 22 N, a falha do tipo lamelação lateral "*lateral chipping*" (1) e, a uma carga superior, a delaminação do revestimento no interior do canal de indentação (2), conforme representado na Figura 3-48.

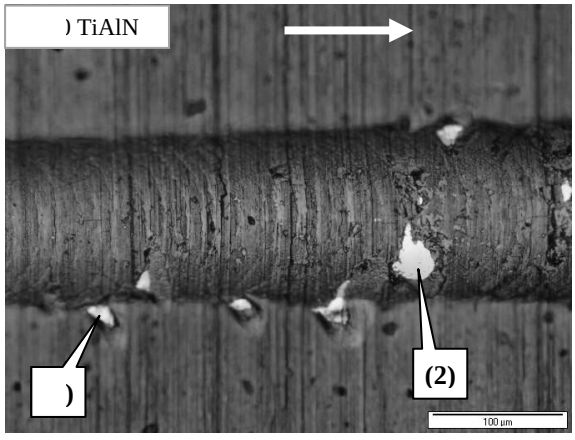


Figura 3-48 Imagem dos dois tipos de falha adesiva: 1) lamelação lateral "*lateral chipping*" e 2) delaminação do revestimento no interior do canal de indentação, verificados na amostra 100 nas direcções longitudinal e transversal

Este tipo de falha (2) corresponde à falta de adesão entre o filme e o substrato e é identificado pelo levantamento de pequenas porções de filme. A Figura 3-49 ilustra a morfologia de um filme de TiAlCrN (106), após um ensaio de adesão, onde é possível observar o mesmo modo de falha adesiva nas direcções longitudinal e transversal, relativamente à direcção de rectificação. Este tipo de falha foi também verificado nos filmes de CrN/TiAlCrSiN (101), TiAlSiN (103) e TiB_2 (107) às cargas de 39 N, 29 N e 26 N (direcção longitudinal) e 25 N, 23 N e 25 N (direcção transversal).

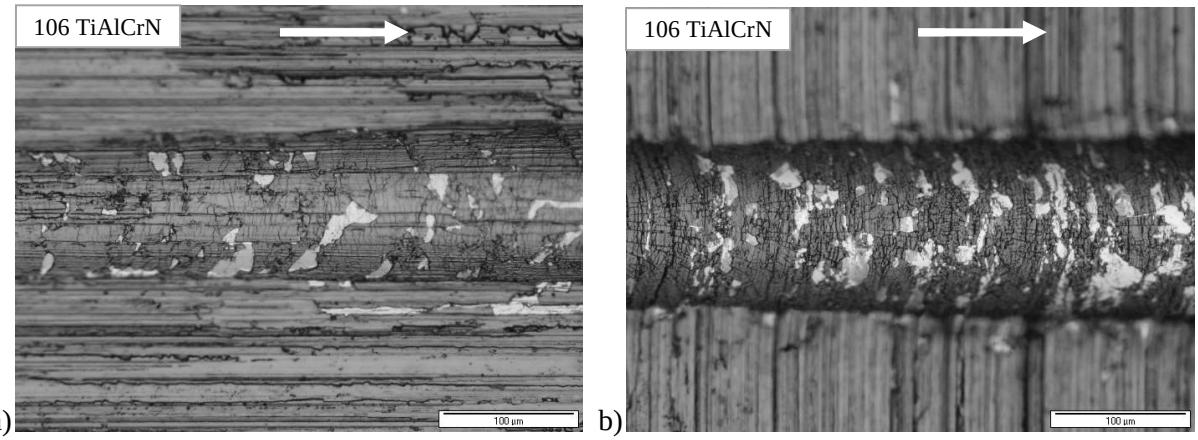


Figura 3-49 Imagem representativa de uma falha adesiva "delaminação do revestimento no interior do canal de indentação", verificada no provete 106 nas direcções a) longitudinal e b) transversal, relativamente à direcção de rectificação

A Figura 3-50 ilustra a morfologia de um filme de CrN/TiAlCrSiN (101) sujeito à fissuração lateral "*lateral cracking*" na a) direcção longitudinal e b) transversal, relativamente à direcção de rectificação. Este tipo de falha coesiva é caracterizado pelo levantamento de porções de revestimento, devido ao facto deste ser quebradiço, permanecendo estas no fundo ou no bordo do canal de indentação sem expor o substrato.

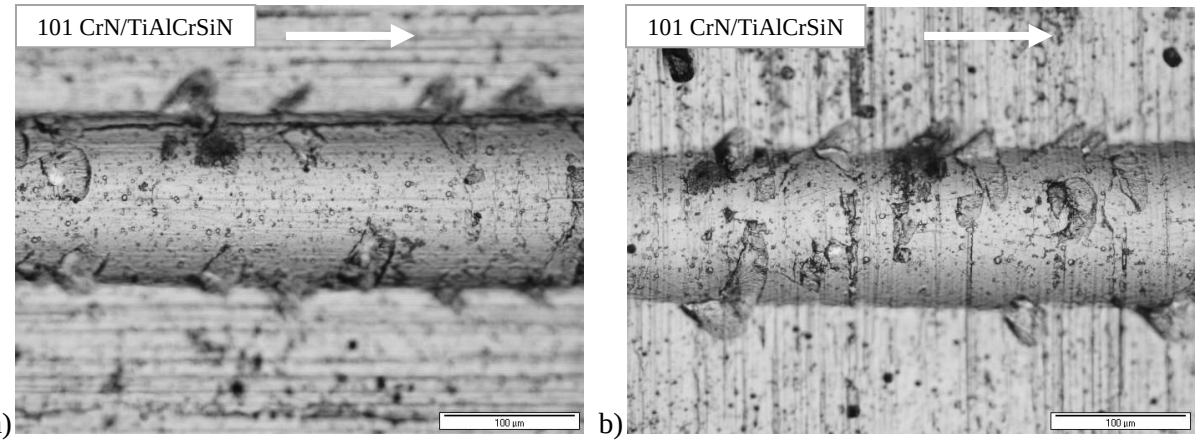


Figura 3-50 Imagem de uma falha coesiva por fissuração lateral "*lateral cracking*", verificada no provete 101 nas direcções a) longitudinal e b) transversal, relativamente à direcção de rectificação

Na Figura 3-51 e na Figura 3-52 a) pode ser observado o modo de falha coesivo que ocorreu nas amostras 103 e 107, do tipo fissuração por deformação de proa "*conformal cracking*", identificadas por deformações semicirculares que ocorrem no fundo do sulco formado pelo indentador no seu movimento de avanço. De acordo com Cunha et al. (1999), este tipo de falha ocorre, de forma sistemática, em filmes duros.

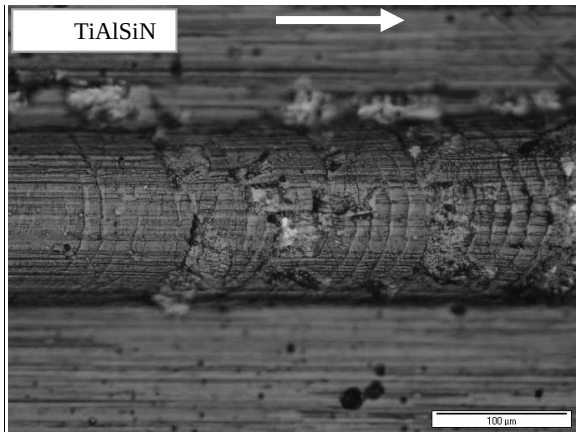


Figura 3-51 Imagem representativa de uma falha coesiva fissuração por deformação de proa "*conformal cracking*", verificada nas amostras 103 na direcção longitudinal, relativamente à direcção de rectificação

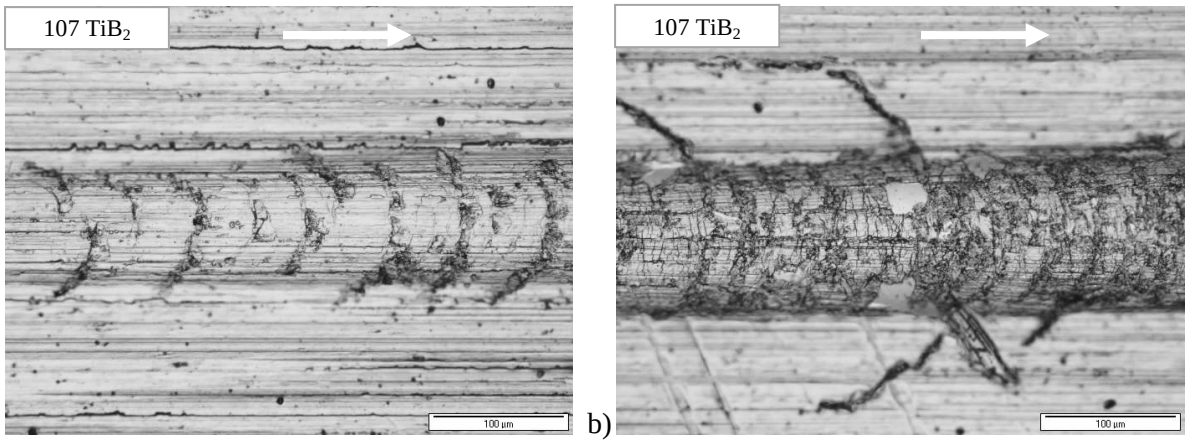
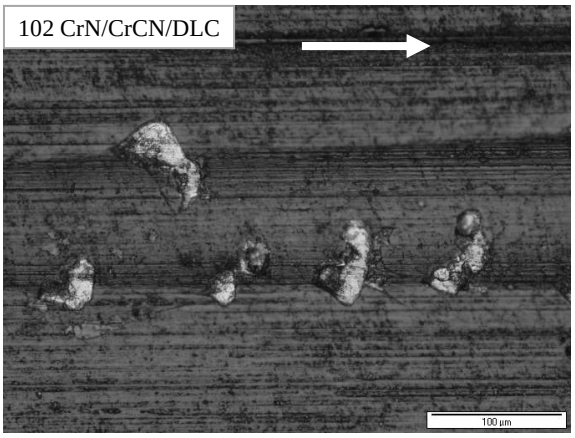


Figura 3-52 Imagem representativa da a) falha coesiva fissuração por deformação de proa "*conformal cracking*", verificada na amostra 107 e b) falha adesiva delaminação do revestimento no interior do canal de indentação na mesma amostra, na direcção longitudinal, relativamente à direcção de rectificação

O tipo de falha adesivo designado por lamelação lateral "*lateral chipping*", representado na Figura 3-53, foi verificado no filme multicamada composto por uma camada depositada sobre o substrato, de CrN, uma camada intermédia de CrCN e uma camada superficial de DLC com 0.74 µm de espessura (amostra 102). Este tipo de falha, que se verificou em ambas as direcções, está relacionado com o levantamento de porções de filme, expondo o substrato.

a) 

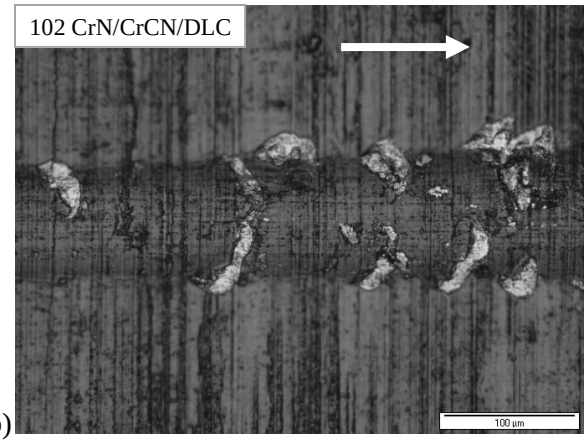
b) 

Figura 3-53 Imagem de uma falha adesiva Lamelação lateral "lateral chipping", verificada no provete 102 nas direcções a) longitudinal e b) transversal, relativamente à direcção de rectificação

Neste filme, a carga crítica para as direcções longitudinal e transversal foi de 11 N e 10 N, respectivamente, o que significa que não houve influência dos sulcos provocados pelo processo de rectificação.

3.4.12 **Caracterização do desgaste dos revestimentos por micro-abrasão**

A técnica mais adequada à avaliação da resistência ao desgaste abrasivo de filmes finos cerâmicos, é a micro-abrasão (Gee et al. 2005). Neste trabalho, os ensaios de micro-abrasão foram efectuados num tribómetro de esfera rotativa, da marca PLINT e modelo TE66 Micro-Scale Abrasion Tester, instalado no Centro de Tribologia da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (CETRIB). O princípio de funcionamento deste equipamento encontra-se descrito no ponto 3.2.11.

Os testes tribológicos efectuados compreenderam a utilização de uma massa calibrada de 0.25 N, um abrasivo em forma de solução aquosa composto por pó de SiC F 1200 diluído em água destilada na proporção de 35.4 g/100 ml e uma esfera de aço AISI 52100 com 25 mm de diâmetro. Esta esfera apresenta cerca de 9.9 GPa de dureza e rugosidade média aritmética R_a de 0.35±0.3 µm (Bose e Wood 2005). A esfera, inicialmente com aspecto polido, foi atacada com uma solução de NITAL a 4% durante 45 segundos, por forma a adquirir uma textura superficial mais adequada ao transporte de partículas abrasivas através da zona de contacto com a amostra a ensaiar. A esfera, no fim de cada ensaio, foi rodada de forma aleatória, evitando assim que cada trilho de desgaste na esfera assumisse dimensões que fariam ampliar de forma substancial a zona de contacto. A solução abrasiva foi mantida constantemente em movimento de suspensão, por meio de um agitador magnético.

Para a medição do coeficiente de desgaste de revestimentos cerâmicos, a norma BS EN 1071-6:2007 recomenda o abrasivo SiC F 1200 com partículas de dimensão média não superior a 5 µm. De acordo com a FEPA (*Federation of European Producers of Abrasives*) Standard 42-2:2006 / ISO 8486-2:2007, o tamanho médio das partículas deste abrasivo é de 3.0±0.5 µm.

A Figura 3-54 ilustra uma amostra do abrasivo de SiC F 1200 utilizado nos ensaios de micro-abrasão, onde é possível observar alguma heterogeneidade em relação ao tamanho das partículas abrasivas.

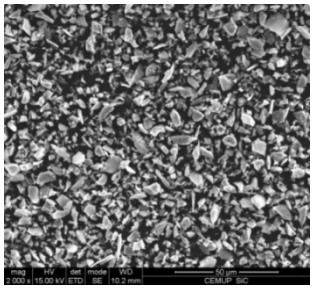


Figura 3-54 Imagem SEM de uma amostra do abrasivo de SiC F 1200 utilizado nos ensaios de micro-abrasão

Segundo recomendação da mesma norma, a duração dos ensaios, definida pelo número de rotações da esfera, depende do material a ser ensaiado e das condições de ensaio, devendo ser definida de forma experimental, tendo em vista os resultados que se pretendem alcançar. Neste trabalho foram definidos 200, 500 e 700 ciclos, o que correspondeu a 15.71, 39.27 e 54.98 m de percurso de deslizamento, respectivamente, para uma velocidade de rotação da esfera constante de 80 rpm.

De forma a verificar a consistência dos resultados, foram efectuados três ensaios por provete, para cada número de ciclos, dando origem a nove crateras de desgaste, conforme representado na Figura 3-55. Os resultados apresentados correspondem à média dos três testes realizados para cada número de ciclos. Antes de se proceder à avaliação do comportamento ao desgaste das amostras revestidas foram efectuados, nas mesmas condições, ensaios ao substrato (amostra não revestida).

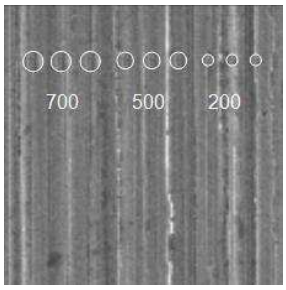


Figura 3-55 Diagrama esquemático da localização das crateras de desgaste após os ensaios de micro abrasão em cada amostra

Após a realização de todos os ensaios de micro-abrasão por esfera rotativa, as crateras de desgaste foram observadas e medidas com o auxílio de um microscópio óptico equipado com sistema de aquisição e tratamento de imagem, para determinar o volume de material removido e os coeficientes de desgaste, e por microscopia electrónica de varrimento, para avaliar a forma e a regularidade das crateras, assim como identificar os mecanismos de desgaste que estiveram na origem da formação das crateras, através da análise cuidada dos sulcos na entrada e na saída. Esta análise permitiu ainda constatar a perfuração do revestimento na maior parte dos casos, através da microanálise por raio-X.

3.4.12.1 Volume de material removido e coeficiente de desgaste

A Figura 3-56 representa de forma esquemática as dimensões a considerar num processo de micro-abrasão efectuadas por uma esfera de raio *R* num material revestido.

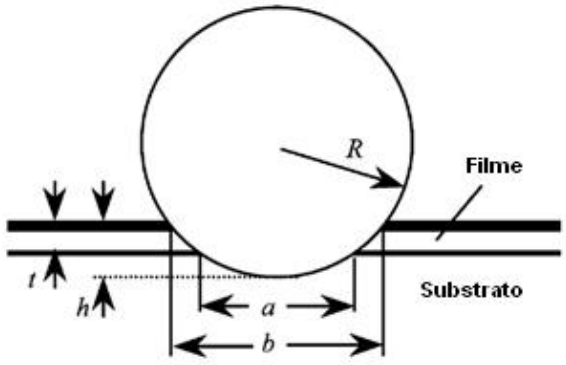


Figura 3-56 Representação esquemática da geometria das crateras de desgaste formadas num processo de micro-abrasão efectuadas por uma esfera de raio R num substrato revestido (adaptado de Kusano et al. 2004)

Com vista a determinar o volume de material removido e os coeficientes de desgaste do filme e do substrato, os diâmetros *a* e *b* das crateras de desgaste foram medidos, com base na média de duas dimensões ortogonais (paralela e perpendicularmente à direcção do movimento da esfera), efectuadas em cada amostra. A dimensão *b* foi considerada apenas nos casos em que não foi verificado a perfuração do substrato. A Tabela 3-12 fornece, para cada amostra e cada número de ciclos, a espessura *t*, os diâmetros *a* e *b*, e o volume de material removido V_s e V_c, correspondentes ao substrato e ao filme, respectivamente. A primeira linha, para cada número de ciclos, corresponde ao inserto com a referência "0", que constitui os substratos.

Tabela 3-12 Volume de material removido V_s e V_c, e valores de SN/V_c e Vs/V_c para determinação dos coeficientes de desgaste k_s e k_c correspondentes ao substrato e ao filme, respectivamente

Cálculo de SN/V_c e V_s/V_c								
	t	**b**	**a**	**V_c**	**V_s**	**V_c+V_s**	**SN / V_c**	**V_s / V_c**
	[μm]	[μm]	[μm]	[mm^3]	[mm^3]	[mm^3]	[N m mm^{-3}]	
Nº de ciclos	**200**		**Distância [m]**	**15.71**				
0 - Substrato	-	1,130.00	-	-	0.006402855	0.006403	-	-
100 TiAlN	3.5	534.90	-	0.0003215		0.000321	-	-
101 CrN/TiAlCrSiN	4.3		253.89	0.0009438	0.000016317	0.000960	4160.8	0.0172888
102 CrN/CrCN/DLC	3.6		566.06	0.0014149	0.000403190	0.001818	2775.4	0.2849570
103 TiAlSiN	4.5		360.18	0.0012537	0.000066090	0.001320	3132.3	0.0527155
106 TiAlCrN	1.3		847.15	0.0007991	0.002022559	0.002822	4914.2	2.5310052
107 TiB_2	2.4		42.45	0.0002296	0.000000013	0.000230	17104.3	0.0000555
Nº de ciclos	**500**		**Distância [m]**	**39.27**				
0 - Substrato	-	1,325.00	-	-	0.012103846	0.012104	-	-
100 TiAlN	3.5		242.57	0.0006428	0.000013596	0.000656	15272.9	0.0211510
101 CrN/TiAlCrSiN	4.3		849.19	0.0031615	0.002042111	0.005204	3105.3	0.6459335
102 CrN/CrCN/DLC	3.6		923.58	0.0029207	0.002857314	0.005778	3361.3	0.9782847
103 TiAlSiN	4.5		841.04	0.0032952	0.001964837	0.005260	2979.3	0.5962741
106 TiAlCrN	1.3		1,070.33	0.0012361	0.005153837	0.006390	7942.6	4.1696011
107 TiB_2	2.4		190.42	0.0002945	0.000005163	0.000300	33331.2	0.0175292
Nº de ciclos	**700**		**Distância [m]**	**54.98**				
0 - Substrato	-	1427.46	-	-	0.016304807	0.016305	-	-
100 TiAlN	3.5		401.98	0.0009252	0.000102536	0.001028	14855.0	0.1108208
101 CrN/TiAlCrSiN	4.3		1,025.91	0.0042806	0.004350077	0.008631	3210.9	1.0162337
102 CrN/CrCN/DLC	3.6		1,113.99	0.0040177	0.006047628	0.010065	3421.0	1.5052430
103 TiAlSiN	4.5		1,060.00	0.0047663	0.004957735	0.009724	2883.6	1.0401544
106 TiAlCrN	1.3		1,183.81	0.0014972	0.007712371	0.009210	9180.0	5.1511050
107 TiB_2	2.4		466.38	0.0006362	0.000185789	0.000822	21604.3	0.2920326

De acordo com o descrito no ponto 2.7.3, o volume de material removido correspondente ao substrato e ao revestimento foi calculado pela expressão:

$$V_s = \pi \frac{a^4}{64\,R} \qquad V_c = \frac{\pi t}{4}(\mathrm{a}^2 + 4\mathrm{Rt}) \tag{16}$$

em que *a* e *b* representam os diâmetros interior e exterior da cratera de desgaste, respectivamente, *R* o raio da esfera, e *t* a espessura do filme. A Figura 3-57 representa graficamente os valores relativos ao volume de material removido, em função da distância de deslizamento.

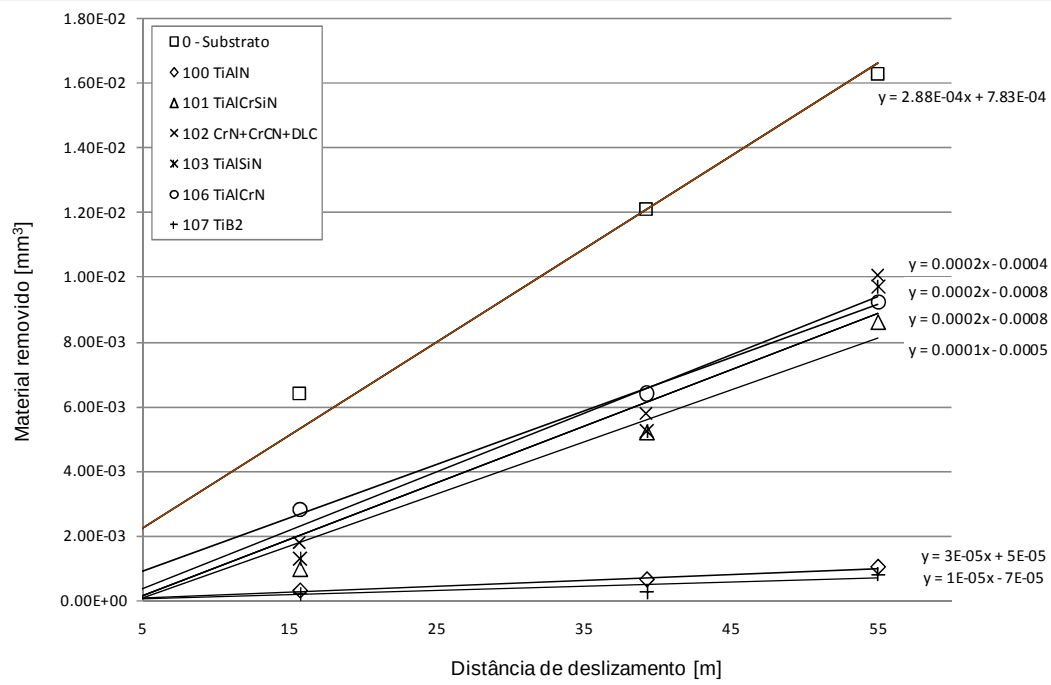


Figura 3-57 Volume total de material removido das amostras utilizadas

A análise do gráfico da Figura 3-57 permite observar o seguinte:

- O volume total de material removido, tanto do substrato como das seis amostras, apresenta um comportamento praticamente linear;
- As amostras revestidas apresentam uma resistência ao desgaste consideravelmente superior à do substrato;
- No caso das amostras revestidas, o declive, dado pelas linhas de tendência, é substancialmente menor do que no caso do substrato, evidenciando, deste modo, a influência do filme na resistência ao desgaste por micro-abrasão;
- As amostras 100 (TiAlN) e 107 (TiB_2), comparativamente às restantes, apresentam um volume de material removido extremamente reduzido, sendo praticamente nulo para 200 ciclos, o que corresponde a uma distância de deslizamento de 15.71 m.

Na Figura 3-58 estão representados, separadamente, os valores correspondentes ao volume de material removido do substrato e dos filmes durante o processo de micro-abrasão.

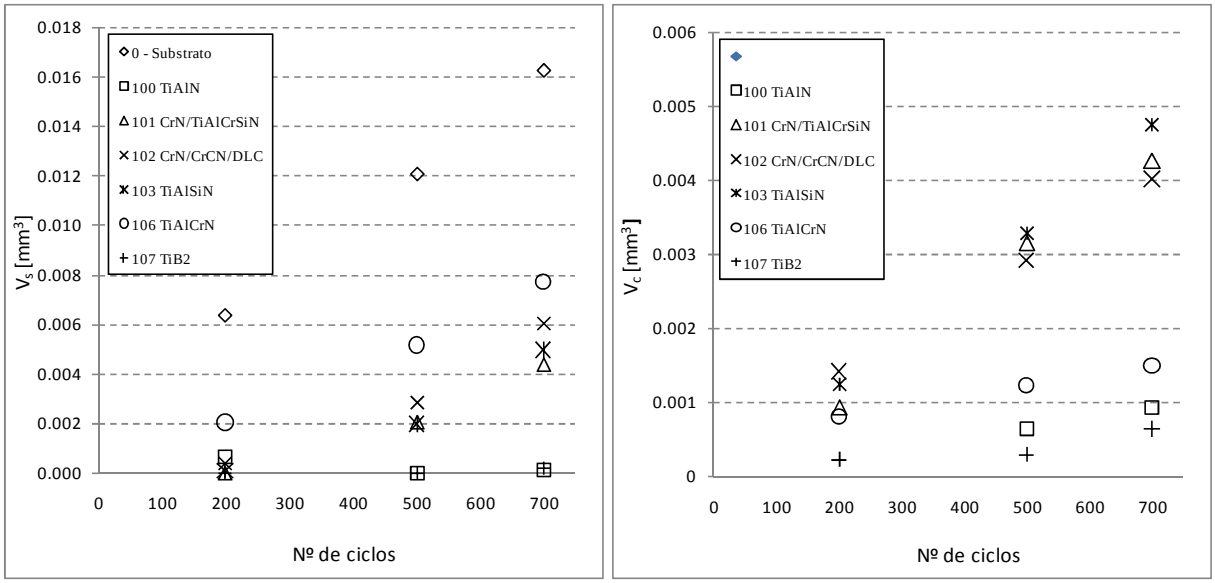


Figura 3-58 Volume de material removido do substrato (V_s) e do filme (V_c) em função do nº de ciclos

Conforme referido no ponto 2.7.3, entre os vários métodos existentes para a determinação dos coeficientes de desgaste do substrato e do filme, Kusano et al. (2004) propuseram um como sendo o que apresenta resultados mais consistentes e rigorosos, e que se exprime pela equação seguinte:

$$\frac{SN}{V_c} = \frac{1}{k_s}\frac{V_s}{V_c} + \frac{1}{k_c} \tag{17}$$

em que S representa a distância de deslizamento (m), N a força normal aplicada (N), V_s e V_c representam o volume de material removido do substrato e do filme, respectivamente (mm^3) e k_s e k_c o coeficiente de desgaste do substrato e do filme, respectivamente.

A recta que se obtém por regressão linear desta equação, (SN/V_c em função de V_s/V_c), permite a determinação dos coeficientes de desgaste do substrato (k_s) e do revestimento (k_c), a partir da ordenada na origem e do declive, respectivamente (Figura 3-59).

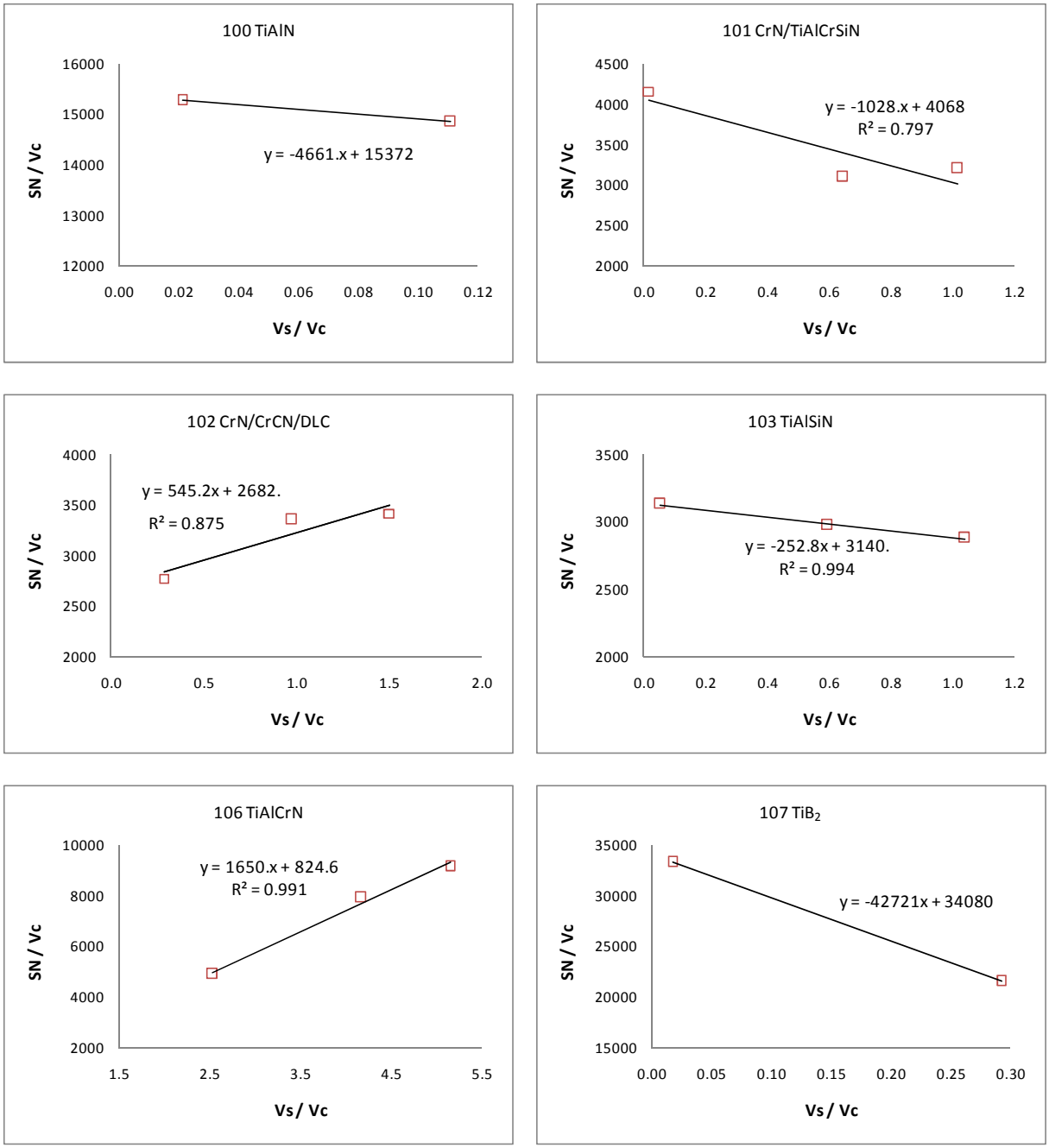


Figura 3-59 Curvas SN/V_c em função de V_s/V_c para determinação dos coeficientes de desgaste dos substratos e dos filmes das seis amostras ensaiadas

A Figura 3-59 mostra, para cada amostra ensaiada, os gráficos que permitiram a determinação dos coeficientes de desgaste k_s e k_c, e o respectivo coeficiente de correlação (***R***). Esses valores, calculados com base na equação (17), encontram-se representados na Tabela 3-13.

Tabela 3-13 Coeficiente de desgaste e resistência ao desgaste do substrato e dos filmes

Coeficiente de desgaste (k) e resistência ao desgaste (k^{-1})					
Amostra		k_s	k_c		k^{-1}
		[mm³ N⁻¹ m⁻¹]	[mm³ N⁻¹ m⁻¹]		[N m mm⁻³]
Substrato		0.0013499		k_s^{-1}	741
100	TiAlN	0.0002145	0.0000651	k_c^{-1}	15,372
101	CrN/TiAlCrSiN	0.0009726	0.0002458		4,068
102	CrN/CrCN/DLC	0.0018341	0.0003728		2,683
103	TiAlSiN	0.0039544	0.0003184		3,141
106	TiAlCrN	0.0006058	0.0012127		825
107	TiB_2	0.0000234	0.0000293		34,080

Conforme referido no ponto 2.7.3, o coeficiente de desgaste da amostra não revestida (k_s) foi calculado pela equação de *Archard*, com base no valor médio dos três ensaios efectuados.

$$k_s = \frac{V}{SN} \tag{18}$$

A análise da Tabela 3-13, que apresenta o coeficiente de desgaste e a resistência ao desgaste do substrato e dos filmes ensaiados, permite observar que o coeficiente de desgaste do substrato varia com o filme depositado. Com efeito, a partir do momento em que se dá a perfuração do filme, a resistência ao desgaste do substrato - com menor resistência - fica condicionada à resistência ao desgaste do revestimento. Por outro lado, num processo de micro-abrasão por esfera rotativa, a área exposta de substrato aumenta com a distância de deslizamento, enquanto a área resistente de filme fica confinada a uma coroa circular.

O gráfico da Figura 3-60 mostra os valores de resistência ao desgaste do substrato e dos filmes ensaiados, ordenados por ordem crescente.

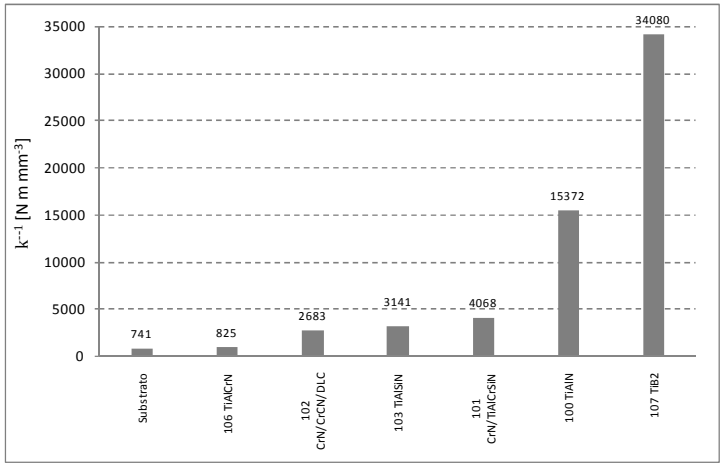


Figura 3-60 Resistência ao desgaste do substrato e dos filmes ensaiados

Conforme se pode observar pelo gráfico da Figura 3-60, a resistência ao desgaste do filme de TiB_2 é substancialmente superior à dos restantes filmes ensaiados, sendo cerca de 2.2 vezes superior à verificada no filme de TiAlN e de cerca de 8.4 vezes superior à do CrN/TiAlCrSiN. Este resultado está de acordo com a literatura que refere, como propriedades tribológicas do TiB_2, o reduzido coeficiente de atrito e a baixa taxa de desgaste (Mishra et al. 2007).

3.4.12.2 **Coeficiente de desgaste *vs* microdureza**

De acordo com vários investigadores, o comportamento ao desgaste abrasivo de materiais cerâmicos, que constituem a maior parte dos filmes finos em que os testes de micro-abrasão são aplicados, depende da relação entre a dureza das partículas abrasivas (H_a) e a dureza da superfície da amostra (H) (Yamamoto et al. 1994, Olsson et al. 1995, Gahr 1998, Shipway e Hogg 2007). Os valores do coeficiente de desgaste k_c e o rácio H_a/H obtidos neste trabalho estão apresentados na Tabela 3-14 e nos gráficos da Figura 3-61, ordenados de forma crescente.

Tabela 3-14 Rácio entre a dureza do abrasivo (H_a) e a do filme (H) e coeficiente de desgaste (k_c)

Amostra	H_a [Gpa]	H [Gpa]	H_a/H [ ]	k_c [$mm^3 N^{-1} m^{-1}$]
100 TiAlN	24.0	22.7	1.06	0.0000651
101 CrN/TiAlCrSiN	24.0	30.9	0.78	0.0002458
102 CrN/CrCN/DLC	24.0	19.2	1.25	0.0003727
103 TiAlSiN	24.0	21.8	1.10	0.0003184
106 TiAlCrN	24.0	31.9	0.75	0.0012121
107 TiB_2	24.0	37.9	0.63	0.0000293

Para a dureza das partículas abrasivas de SiC (H_a), foi atribuído como valor médio 24 GPa, o que está de acordo com vários autores que preconizam valores compreendidos entre 2100-2600 HV (Hutchings 1992, Batista et al. 2002).

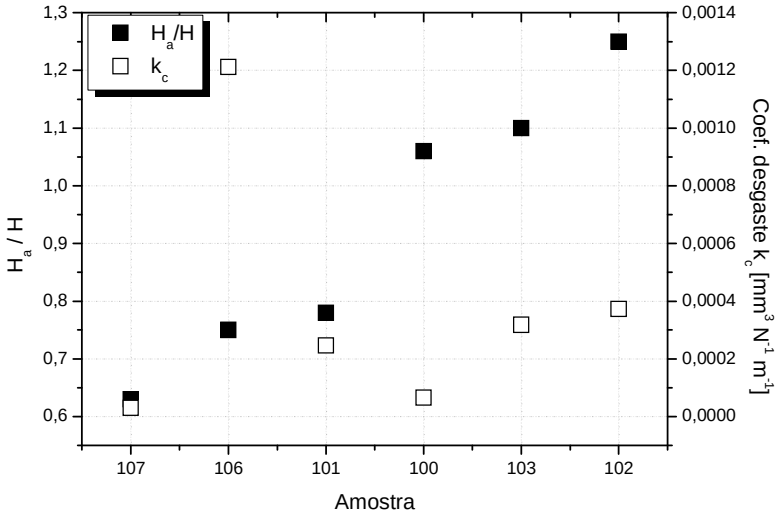


Figura 3-61 Rácio entre a dureza do abrasivo (H_a) e a dureza do filme (H) e coeficiente de desgaste k_c ordenados de forma crescente

A análise dos gráficos permite observar que nem sempre foi verificada uma relação directa entre o rácio H_a/H e o coeficiente de desgaste k_c. Com efeito, a um maior valor de H_a/H correspondeu, para algumas amostras, um maior valor de resistência ao desgaste k_c, enquanto para outras, correspondeu um menor. O filme de TiB_2 (amostra 107), que revelou o menor rácio H_a/H, foi aquele que mostrou o menor valor de k_c. Por outro lado, a amostra 106 com o segundo menor rácio H_a/H, entre as seis amostras ensaiadas, apresentou o valor de k_c mais elevado. Esta situação está de acordo com testes realizados por Acker e Vercammen (2004) que em ensaios de micro-abrasão de vários filmes com partículas de TiO_2, não verificaram qualquer correlação entre o coeficiente de desgaste e a microdureza dos filmes. De acordo com Acker e Vercammen (2004), a influência da microdureza na resistência ao desgaste abrasivo é verificada em filmes finos cerâmicos com estrutura e composição semelhantes. Nestes casos os coeficientes de desgaste reduzem com o aumento da dureza (Batista et al. 2002, Bose e Wood 2005).

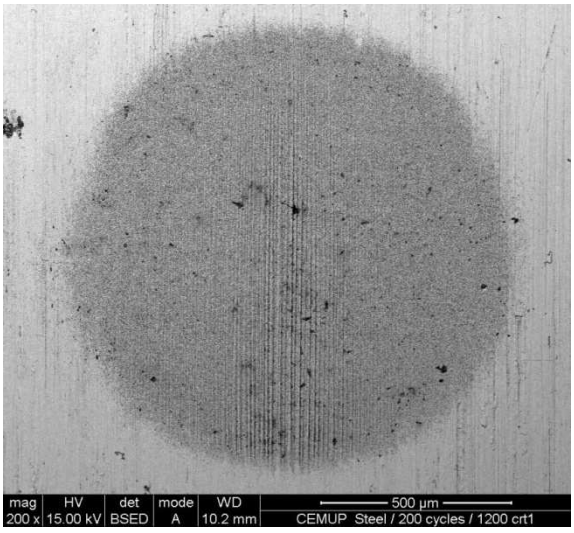
De acordo com Batista et al. (2002) um rácio H_a/H superior a 1.2 corresponde a uma situação de abrasão severa, o que significa coeficientes de desgaste muito mais elevados. No entanto, neste trabalho, foi verificada apenas na amostra 102, que apresentou um rácio H_a/H de 1.25.

3.4.12.3 **Mecanismos de desgaste**

Após a realização dos ensaios de micro-abrasão por esfera rotativa, as crateras de desgaste produzidas durante os mesmos foram observadas por microscopia electrónica de varrimento (SEM) de modo a identificar os mecanismos de desgaste que ocorreram durante o processo. Os aspectos avaliados foram a forma e regularidade das crateras, a existência de marcas de desgaste nas mesmas e a zona de entrada e saída da solução abrasiva.

Os padrões de desgaste numa cratera originada por um ensaio de micro-abrasão podem ser classificados em dois tipos: os que exibem sulcos paralelos e os que exibem múltiplas marcas de pequenas indentações, dispostas aleatoriamente, sem qualquer direccionalidade. O primeiro ocorre quando as partículas abrasivas se incrustam na superfície da esfera e, ao serem arrastadas por esta para a zona de contacto, produzem sulcos de abrasão na superfície da amostra - abrasão a dois corpos. O segundo tipo resulta da acção das partículas em rolamento na zona de contacto - abrasão a três corpos (Adachi e Hutchings 2003).

A Figura 3-62 a) representa uma imagem SEM da cratera de desgaste resultante de um ensaio de micro-abrasão efectuada no substrato (amostra não revestida) após 200 ciclos. Conforme pode ser observado, a cratera apresenta uma forma circular bastante regular.

a) 

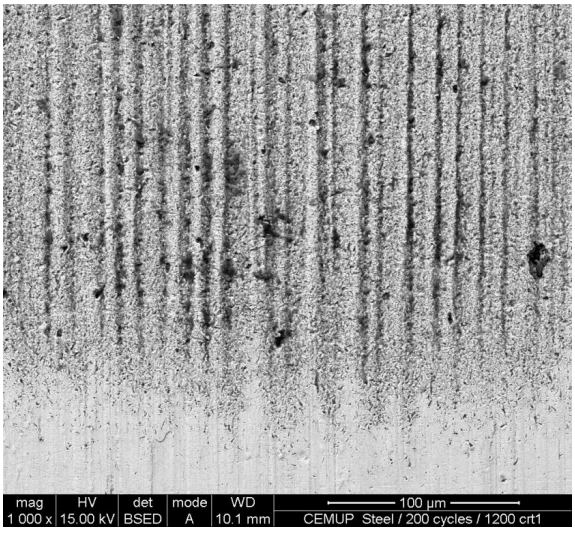
b) 

Figura 3-62 a) Aspecto da cratera de desgaste resultante de um ensaio de micro-abrasão efectuado no substrato correspondente à realização de 200 ciclos com abrasivo SiC F 1200 e b) zona de saída da solução abrasiva da amostra não revestida

Na Figura 3-62 a) é também possível observar marcas de desgaste abrasivo, localizadas no meio da esfera e identificadas por um conjunto de sulcos paralelos à direcção do movimento. A Figura 3-62 b) mostra esses mesmos sulcos, no bordo da cratera - zona em que a solução abrasiva deixa de estar em contacto com a superfície da amostra. A morfologia desta superfície revela o mecanismo de abrasão a dois corpos, que envolve a deformação plástica, sendo esta influenciada pela dureza da superfície de trabalho.

Nos ensaios efectuados sobre amostras revestidas, a remoção gradual de material do revestimento, ao fim de um determinado número de ciclos, provocou a sua perfuração e a consequente exposição do substrato. Esta situação foi verificada para todas as amostras no final dos ensaios de 200 ciclos, à excepção da amostra 100 (TiAlN), onde o início da perfuração do filme ocorreu durante o ensaio de 500 ciclos, conforme ilustrado na Figura 3-63.

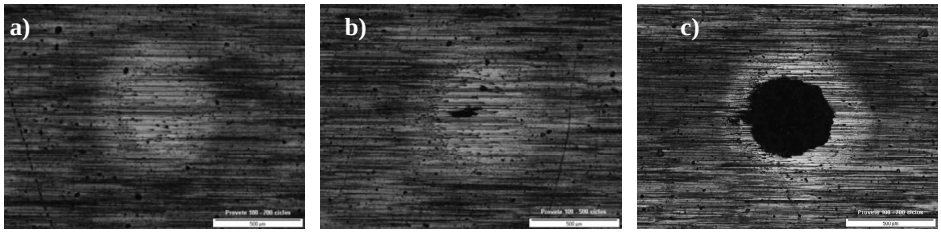


Figura 3-63 Imagem obtida por microscopia óptica das crateras de desgaste, verificadas no provete 100 (TiAlN) após a) 200, b) 500 e c) 700 ciclos

A cratera formada durante os 500 ciclos apresentou uma forma irregular, correspondente ao início do processo de remoção do filme. Na Figura 3-64 b), que representa a zona de saída da solução abrasiva, a morfologia da superfície revela o mecanismo de desgaste de abrasão a dois corpos.

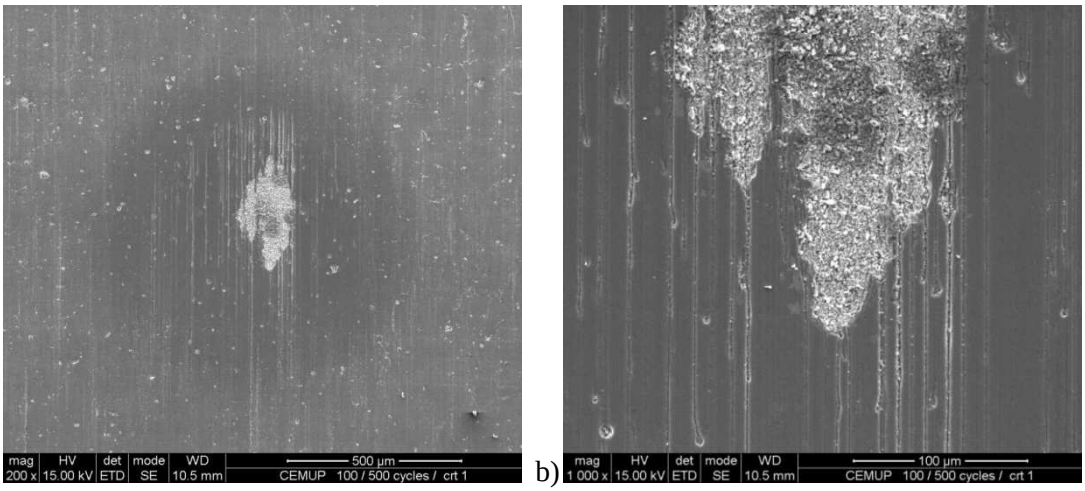


Figura 3-64 a) Aspecto da cratera de desgaste resultante de um ensaio de micro-abrasão efectuado na amostra 100 TiAlN correspondente ao ensaio de 500 ciclos com abrasivo SiC F 1200 e b) zona central da cratera, parte inferior da região exposta do substrato

Na amostra 101 CrN/TiAlCrSiN, todas as crateras revelaram uma forma circular bem definida, conforme representado na Figura 3-65 a). Observando a Figura 3-65 b), que representa o bordo da cratera de desgaste, pode ser observada a existência de sulcos paralelos e regularmente espaçados, evidenciando o mecanismo de abrasão a dois corpos.

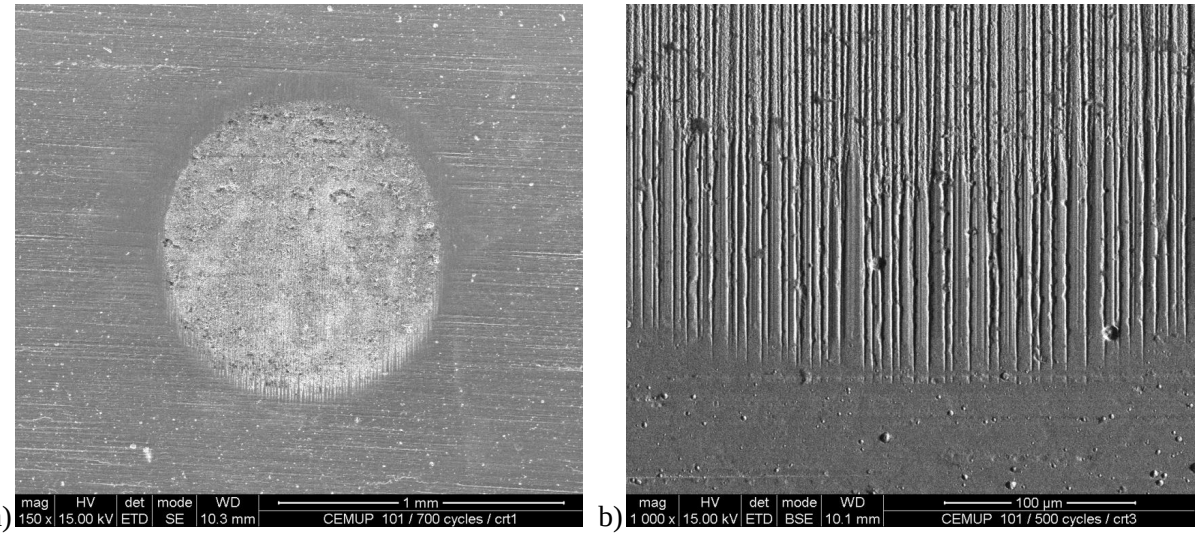


Figura 3-65 a) Aspecto da cratera de desgaste resultante de um ensaio de micro-abrasão efectuado na amostra 101 CrN/TiAlCrSiN correspondente a 700 ciclos com abrasivo SiC F 1200 e b) zona de saída da solução abrasiva da amostra

Na amostra 101 o espaço entre sulcos adjacentes é inferior ao verificado na amostra não revestida. A diferença verificada no tipo de sulcos nas diferentes camadas pode ser justificada pela diferença de dureza.

Na amostra 102 (CrN/CrCN/DLC), com uma camada exterior de DLC com 2.2 GPa de dureza, verificou-se que o filme foi perfurado durante os 200 ciclos. Testes de micro-abrasão, realizados por Acker e Vercammen (2004), revelaram que partículas de SiC com dimensão média de 4 µm, provocaram o início de perfuração de um filme de DLC de 1.5 µm de espessura em apenas cinco rotações da esfera, o que impossibilitou a determinação do coeficiente de desgaste da primeira camada de DLC.

Na Figura 3-66 a) é possível observar o substrato e as três camadas que compõem o revestimento. A zona assinalada, representada na Figura 3-66 b) com uma ampliação de 1000 vezes, permite verificar uma ligeira diferença no tipo de sulco nas diferentes camadas, podendo esta ser justificada pela diferença de dureza. Com efeito, a capacidade que as partículas abrasivas de SiC têm de riscar a superfície de trabalho das amostras, decresce com o aumento da dureza da superfície.

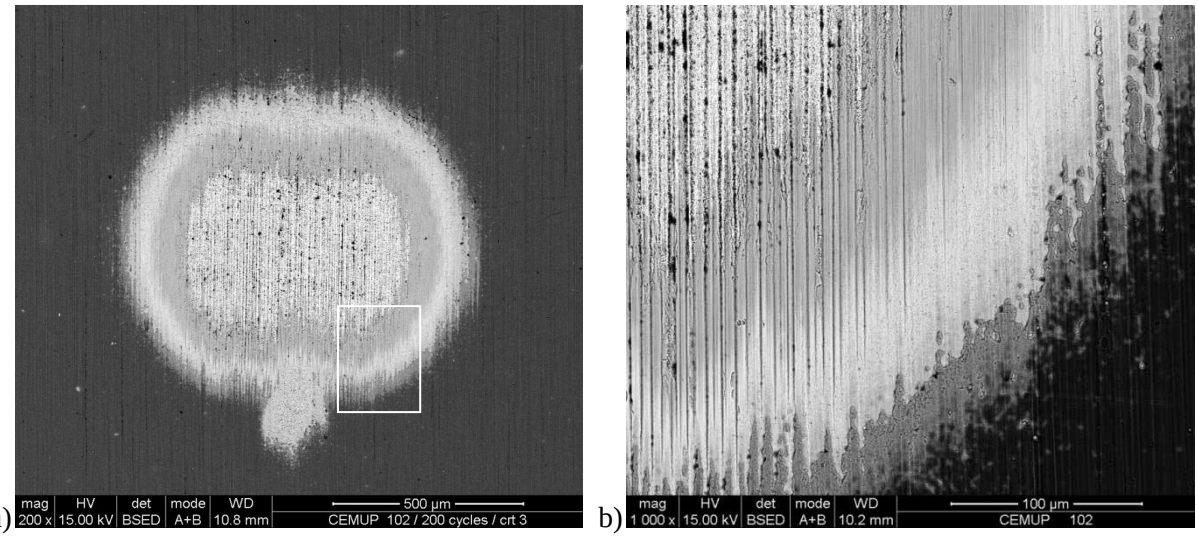


Figura 3-66 a) Aspecto da cratera de desgaste resultante de um ensaio de micro-abrasão efectuado na amostra 102 CrN/CrCN/DLC correspondente a 200 ciclos com abrasivo SiC F 1200 e b) zona de saída da solução abrasiva da amostra, assinalada em a)

A Figura 3-67 mostra a cratera de desgaste da amostra 103 após 200 ciclos, onde podem ser observados sulcos extensos e profundos como resultado do deslizamento contínuo das partículas abrasivas que causam deformação plástica por indentação dessas mesmas partículas. Este deslizamento contra a superfície da amostra é, provavelmente, o resultado do aumento de carga por partícula no contacto, resultando em crescentes indentações das partículas abrasivas na superfície da esfera, promovendo a abrasão a dois corpos. (Williams e Hyncica 1992).

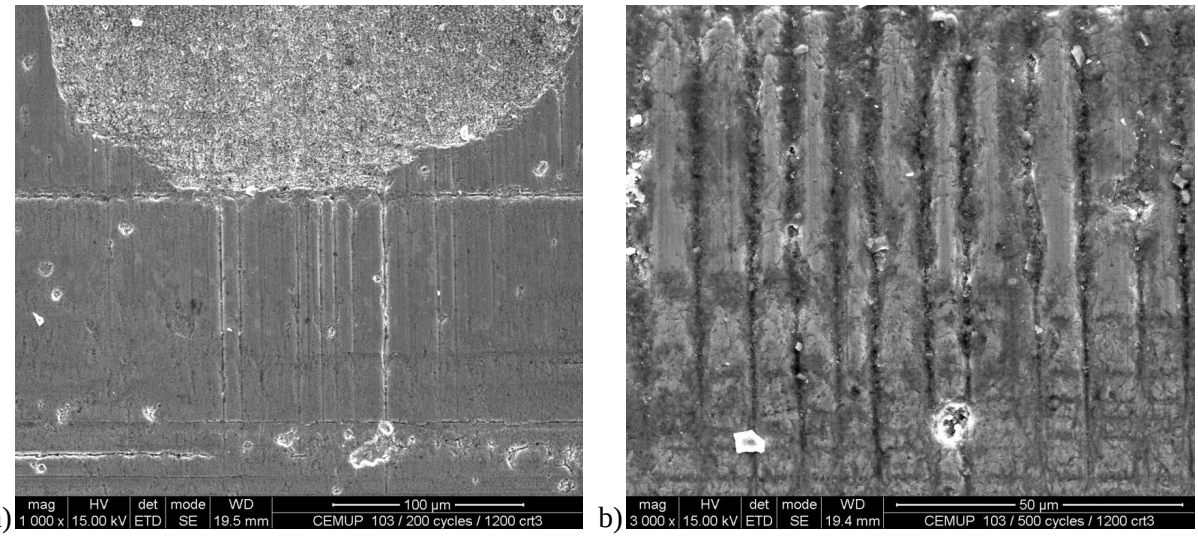


Figura 3-67 a) Aspecto da cratera de desgaste resultante de um ensaio de micro-abrasão efectuado na amostra 103 TiAlSiN correspondente a 200 ciclos com abrasivo SiC F 1200 e b) zona de saída da solução abrasiva da amostra

Na Figura 3-68 a) é possível observar a cratera de desgaste da amostra 106 após 500 ciclos, e em b), sulcos bem definidos resultantes do deslizamento contínuo das partículas abrasivas.

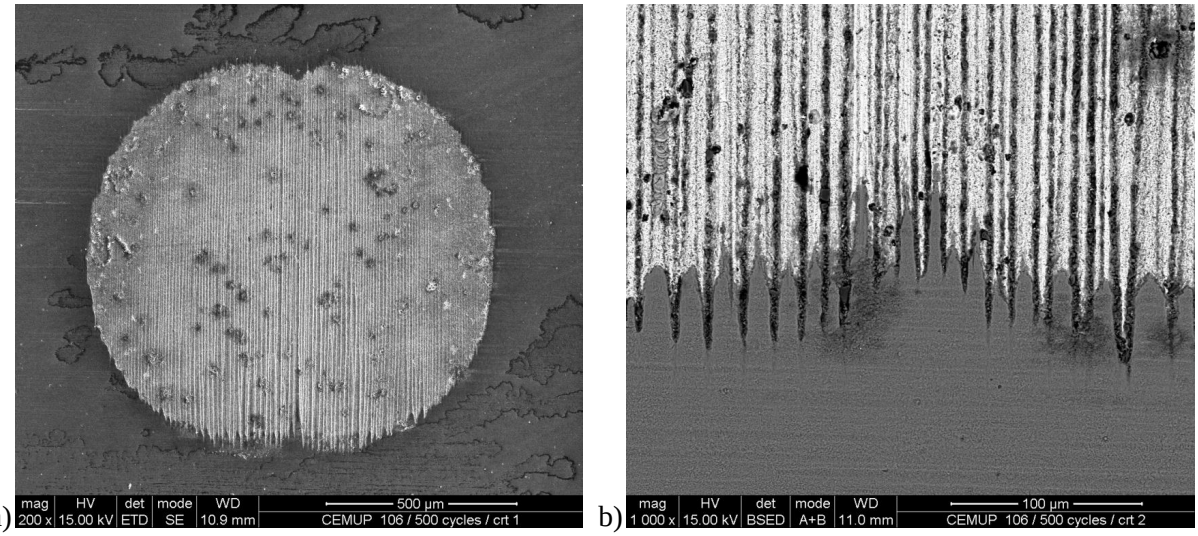


Figura 3-68 a) Aspecto da cratera de desgaste resultante de um ensaio de micro-abrasão efectuado na amostra 106 TiAlCrN correspondente a 500 ciclos com abrasivo SiC F 1200 e b) zona de saída da solução abrasiva da amostra

Conforme pode ser observado, esta amostra, composta por um filme de TiB_2 com 2.4 µm de espessura, 37.9 GPa de dureza e 283 GPa módulo, foi a que revelou maior resistência ao desgaste abrasivo, tendo apresentado uma carga crítica de 10 N nos testes de adesão por *scratch-test*. Na Figura 3-69, a) mostra que o desgaste ao fim de 200 ciclos (~ 15.7 m) foi praticamente nulo, apresentando, em b), um ligeiro aumento ao fim de 500 ciclos (~ 39 m). Em c) é possível observar que, mesmo no final de 700 ciclos, correspondentes a uma distância de deslizamento de ~55 m, o filme não estava, ao contrário dos restantes, totalmente perfurado. Este facto, aliado aos mecanismos de desgaste evidenciados, revelou que o filme de TiB_2 apresentou uma óptima resistência ao desgaste e adesão ao substrato.

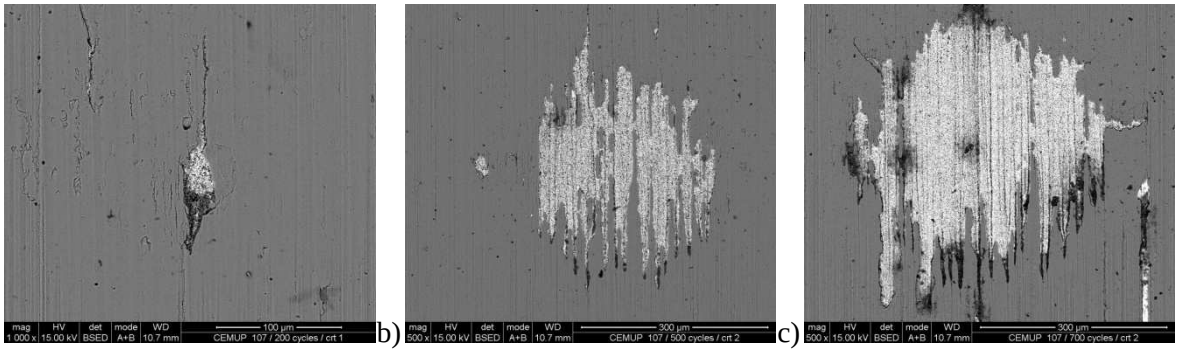


Figura 3-69 Aspecto das crateras de desgaste resultantes de ensaios de micro-abrasão efectuados na amostra 107 TiB_2 correspondente ao ensaio de a) 200 ciclos, b) 500 ciclos e c) 700 ciclos com abrasivo SiC F 1200

3.5 **Ensaios realizados em ambiente industrial**

Apesar da importância dos testes laboratoriais, no que respeita à caracterização de um revestimento, a forma mais eficaz de verificar a sua adequabilidade para uma determinada função, é através de ensaios em ambiente industrial.

Neste trabalho experimental, todos os filmes foram submetidos a ensaios de moldação por injecção de polipropileno reforçado tendo, no final, sido efectuada a análise e caracterização dos mecanismos de desgaste verificados nas superfícies de trabalho. Conforme referido anteriormente, as técnicas utilizadas foram a microscopia electrónica de varrimento (SEM) e a microanálise por raios-X (EDS).

3.5.1 **Processo de moldação por injecção**

Os principais parâmetros utilizados nos ensaios de moldação por injecção de polipropileno reforçado com 30% (em peso) de fibra de vidro foram os indicados na Tabela 3-15.

Tabela 3-15 Parâmetros utilizados no processo de injecção

Temperatura	
No fuso	230-270 ºC
No bico de injecção	250 ºC
Tempos	
Dosagem do fuso	12.2 s
Injecção	3.2 s
Arrefecimento	10 s
2º Pressão	26 s
Ciclo	55 s
Perfil de injecção	
Velocidade de injecção	50 mm/s
Curso de injecção	160 mm
Comutação	25 s
Pressões	
1ª Pressão	140 bar
2ª Pressão	80 bar
Contrapressão	30 bar
Força de fecho	5000 kN

3.5.2 **Desgaste verificado no molde**

No molde de injecção de plásticos utilizado neste trabalho foram verificadas, ao fim de 345000 ciclos de injecção, marcas acentuadas de desgaste abrasivo, conforme indicado na Figura 3-70.



Figura 3-70 Uma das zonas do molde de injecção de plásticos onde se podem observar marcas de desgaste abrasivo provocado pelas fibras de vidro que constituem o reforço do polipropileno

A seta indica a zona do molde onde se podem observar as marcas de desgaste abrasivo provocadas pelas fibras de vidro que constituem o reforço do polipropileno. Estas e outras marcas provocam, na peça moldada, defeitos que ditam a rejeição do produto, conforme assinalado na Figura 3-71.



Figura 3-71 Duas zonas da peça moldada por injecção de polipropileno reforçado com fibras de vidro, onde se pode observar o efeito das marcas de desgaste abrasivo provocadas pelas fibras de vidro

3.5.3 **Primeira fase dos ensaios**

Como 'ponto de partida', o inserto sem qualquer revestimento, de referência 0, foi submetido a uma série de 45000 ciclos de injecção de polipropileno reforçado com 30%, em peso, de fibras de vidro. A Figura 3-72 a) mostra a superfície do provete antes dos ensaios enquanto a Figura 3-72 b) mostra a superfície do provete após 45000 ciclos. Em ambas as imagens a ampliação usada foi de 250 vezes.

a) b)

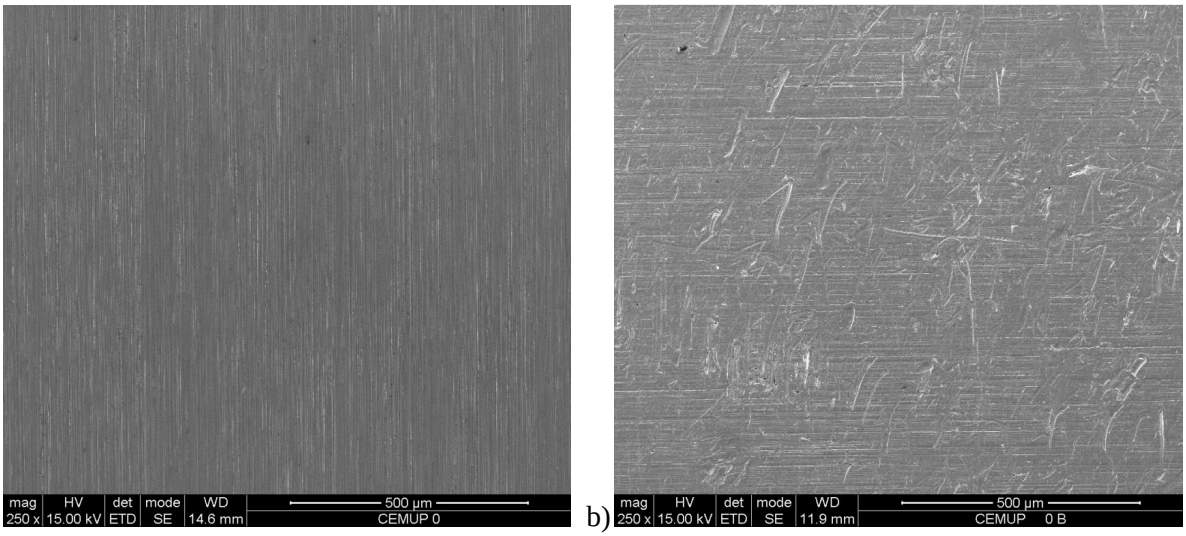


Figura 3-72 a) Imagem da morfologia da superfície de trabalho do inserto não revestido antes dos ensaios e b) após 45000 ciclos de injecção

Conforme pode ser observado na Figura 3-72 b), as marcas de desgaste abrasivo provocadas pela passagem das fibras de vidro durante a operação de injecção são perfeitamente visíveis, apresentando uma orientação aleatória, o que evidencia o não-alinhamento das fibras de vidro nesta zona do canal de alimentação.

Após a primeira fase de ensaios das amostras revestidas, correspondente a 45000 ciclos de injecção, foi possível verificar que, em todas os insertos, as marcas de desgaste abrasivo eram substancialmente inferiores às observadas no provete não revestido.

A análise das superfícies dos insertos, representadas na Figura 3-73 a) 100 (TiAlN), b) 101 (CrN/TiAlCrSiN), c) 102 (CrN/CrCN/DLC) e d) 103 (TiAlSiN), revelaram desgaste reduzido não sendo visíveis marcas de desgaste abrasivo provocado pela passagem das fibras de vidro.

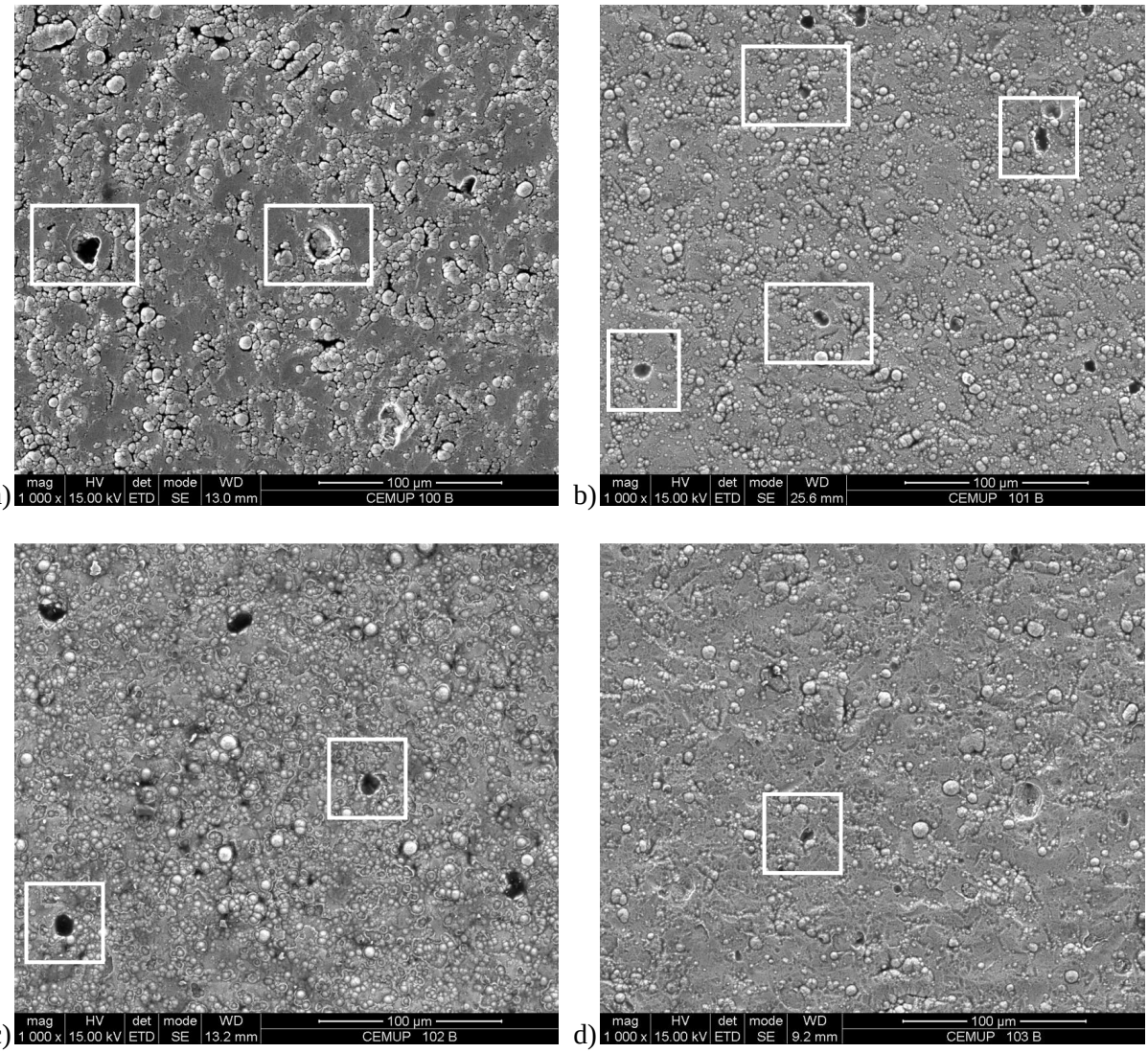
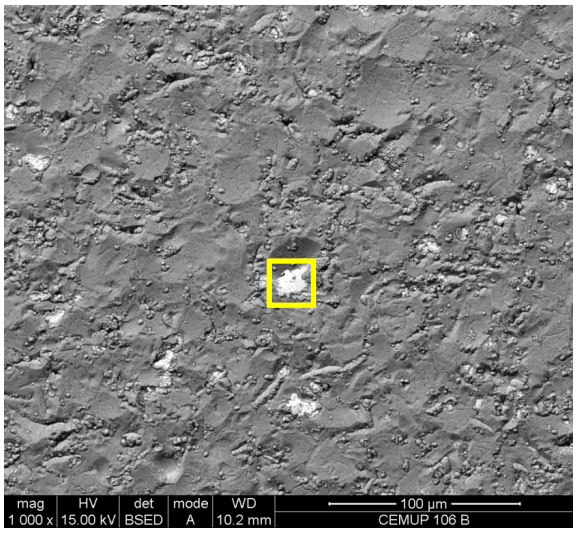


Figura 3-73 Representação da morfologia da superfície de trabalho dos insertos a) 100 (TiAlN), b) 101 (CrN/TiAlCrSiN), c) 102 (CrN/CrCN/DLC) e d) 103 (TiAlSiN), após 45000 ciclos de injecção onde é possível observar a existência de marcas provocadas pelo arrancamento de aglomerados

É, no entanto, possível observar, nos quatro insertos, a existência de marcas correspondentes à remoção das partículas / aglomerados, devida à passagem do polipropileno reforçado com fibras de vidro, conforme assinalado na mesma Figura 3-73. Estes aglomerados foram formados aquando do processo de deposição PVD, conforme já referido anteriormente.

Nos insertos 106 (TiAlCrN) e 107 (TiB_2), foi possível verificar o aparecimento pontual do substrato, conforme ilustrado nas Figura 3-74 e Figura 3-75, respectivamente.

a) 

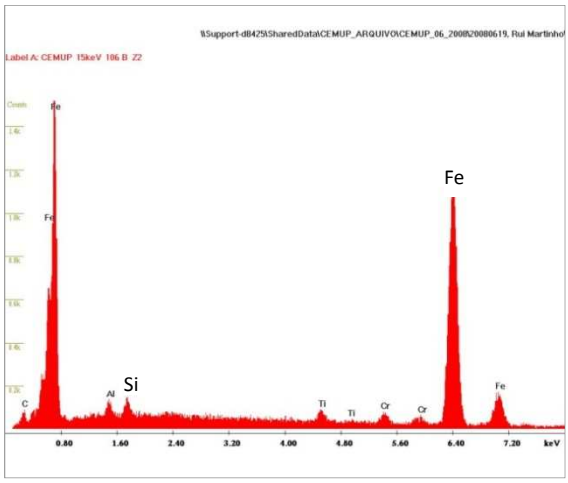
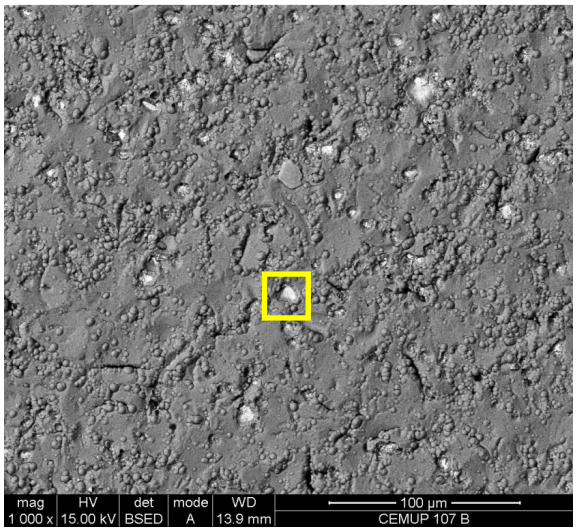
b) 

Figura 3-74 a) Representação da morfologia da superfície de trabalho do inserto 106 (TiAlCrN) após 45000 ciclos de injecção e b) Espectro resultante da microanálise por raios-X efectuado sobre a zona assinalada na amostra

a) 

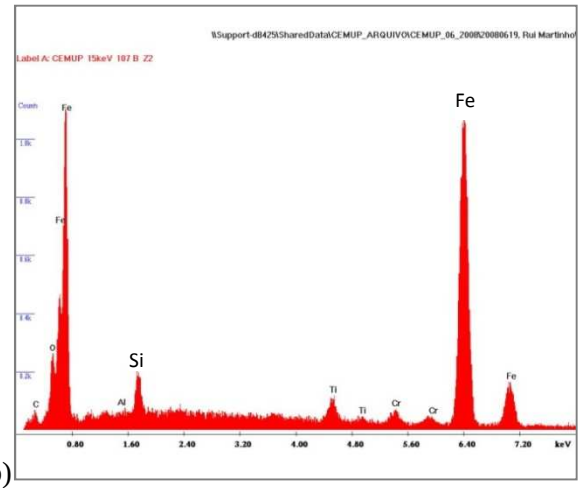
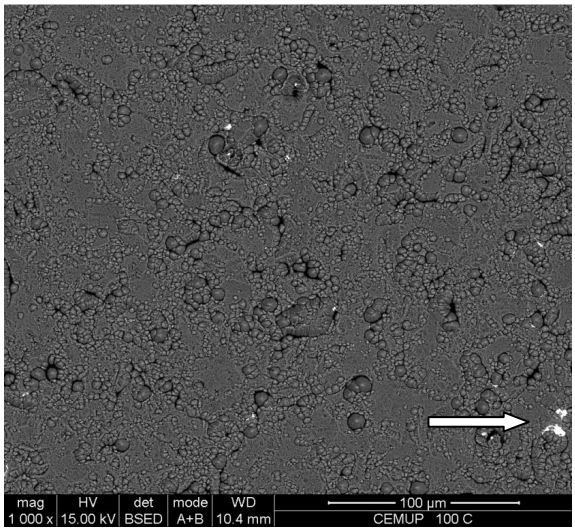
b) 

Figura 3-75 a) Representação da morfologia da superfície de trabalho do inserto de 107 (TiB_2) após 45000 ciclos de injecção e b) Espectro resultante da microanálise por raios-X efectuado sobre a zona assinalada na amostra

3.5.4 **Segunda fase de ensaios**

Após a segunda fase de ensaios, correspondente a 90000 ciclos de injecção, a observação às diferentes superfícies continuou a revelar um desgaste reduzido, não sendo visíveis marcas de desgaste abrasivo provocado pela passagem das fibras de vidro. No inserto 101 (CrN/TiAlCrSiN) não se verificou um aumento do desgaste assinalável, no entanto, os insertos 100 (TiAlN) e 103 (TiAlSiN) revelaram áreas, apesar de muito reduzidas, que expunham o substrato, conforme ilustrado na Figura 3-76 a) e Figura 3-77 a).

a) 

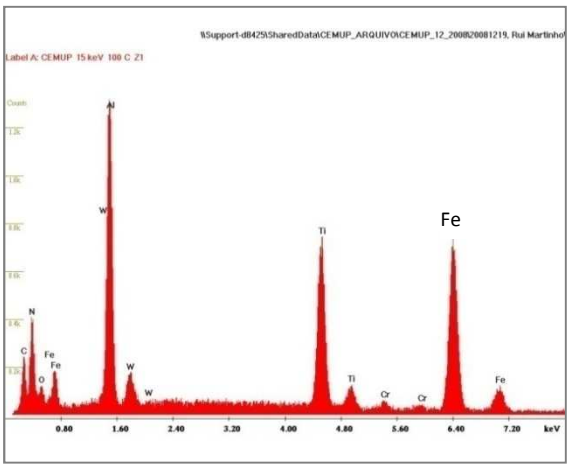
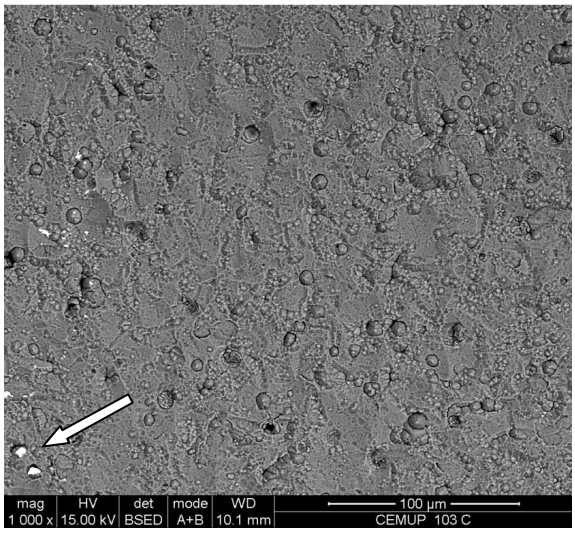
b) 

Figura 3-76 a) Representação da morfologia da superfície de trabalho do inserto de 100 (TiAlN) após 90000 ciclos de injecção, onde pode ser observado o aparecimento pontual do substrato e b) Espectro resultante da microanálise por raios-X efectuado sobre as zonas assinaladas

a) 

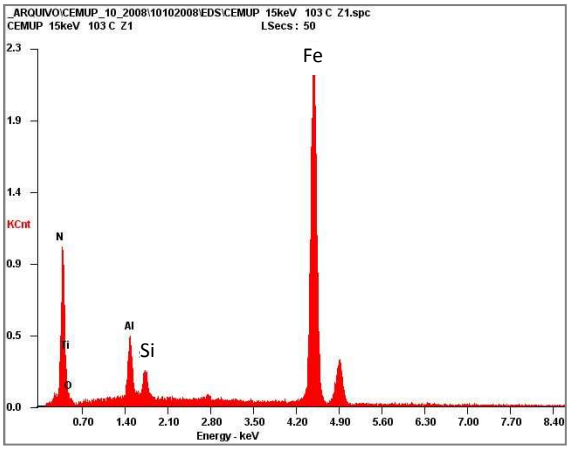
b) 

Figura 3-77 a) Representação da morfologia da superfície de trabalho do inserto de 103 (TiAlSiN) após 90000 ciclos de injecção, onde pode ser observado o aparecimento pontual do substrato e b) Espectro resultante da microanálise por raios-X efectuado sobre as zonas assinaladas

No inserto 102 (CrN/CrCN/DLC), não foi verificado o aparecimento do substrato, tendo sido, no entanto, observada a remoção parcial da camada intermédia de CrCN e da exterior de DLC, conforme pode ser observado na Figura 3-78.

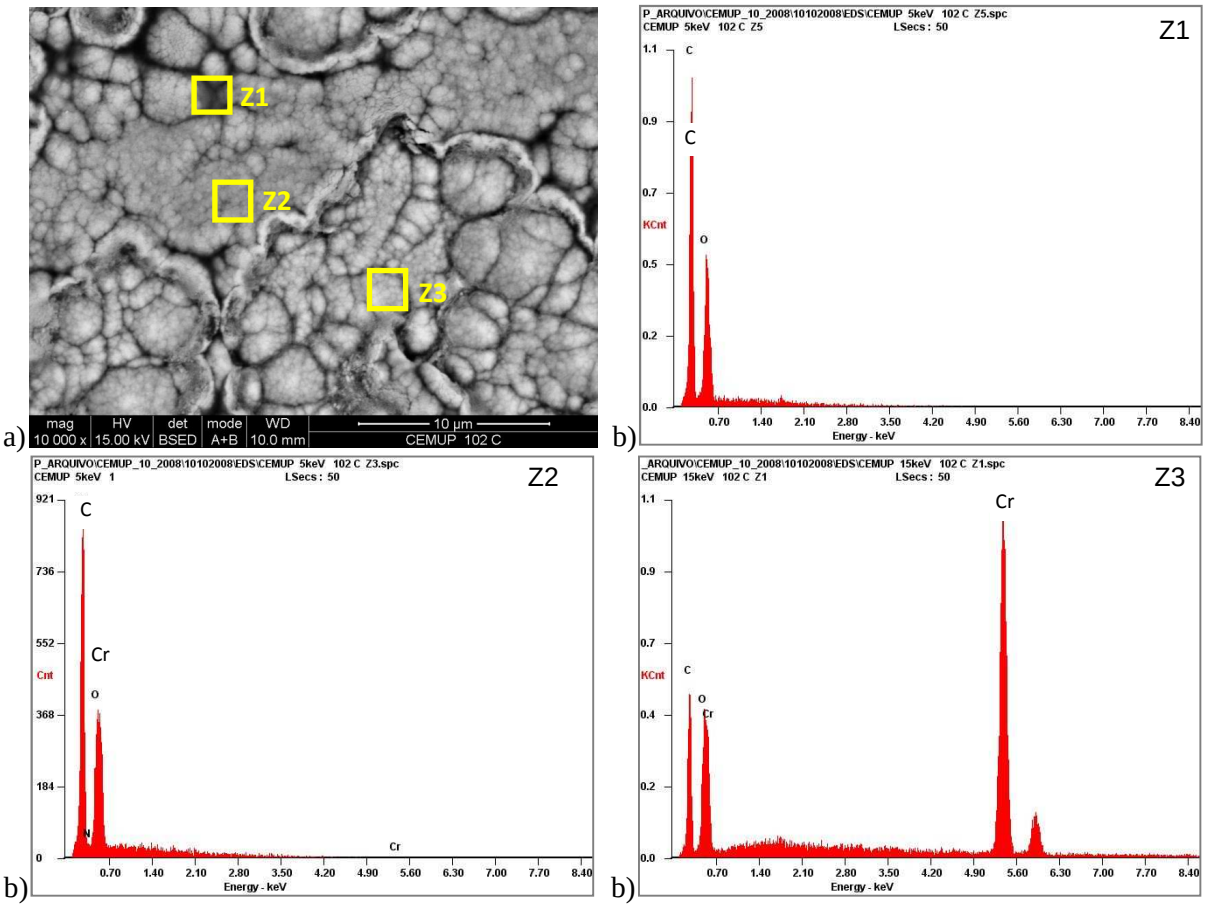


Figura 3-78 a) Representação da morfologia da superfície de trabalho do inserto de 102 (CrN/CrCN/DLC) após 90000 ciclos de injecção e b) Espectros resultante da microanálise por raios-X efectuados sobre as zonas Z1, Z2 e Z3, assinaladas

Nos insertos 106 (TiAlCrN) e 107 (TiB_2), foi verificado um aumento do desgaste, relativamente à primeira série, correspondente a 45000 ciclos, conforme ilustrado pela Figura 3-79.

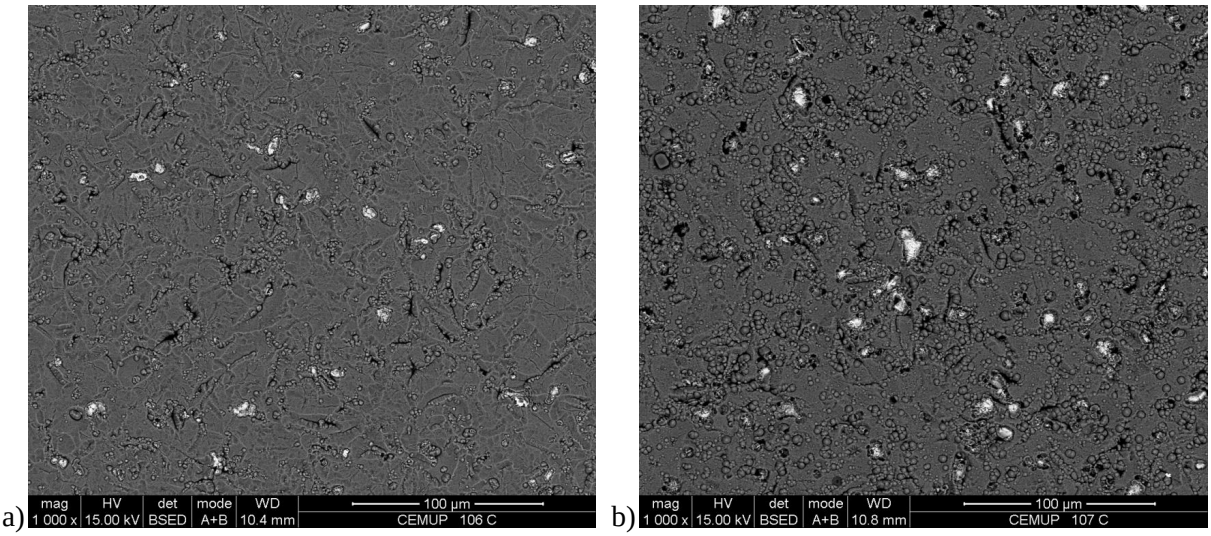


Figura 3-79 a) Representação da morfologia da superfície de trabalho dos insertos a) 106 (TiAlCrN) e 107 (TiB_2) após 90000 ciclos de injecção

Após a realização da segunda fase, correspondentes a 90000 ciclos de injecção, foi necessário seleccionar os dois revestimentos que revelaram maior resistência ao desgaste, para serem submetidos a uma terceira e última fase, até 135000 ciclos. Esta decisão foi tomada devido à limitação de tempo disponível para a conclusão deste trabalho e ao facto de o molde apresentar três cavidades e, nesta última fase, o inserto não revestido ter sido inserido numa delas.

A selecção desses dois revestimentos foi efectuada no Laboratório de Metalografia Quantitativa do CEMUP, mediante a utilização de um sistema de registo digital de imagem com possibilidade de processamento, segmentação e análise quantitativa (PAQI), a partir de uma imagem obtida por microscopia electrónica de varrimento (SEM), no modo de electrões retrodifundidos. Neste sistema, o desgaste relativo da amostra é determinado pela razão entre a área desgastada e a área seleccionada da imagem. A Tabela 3-16 mostra os resultados, em percentagem, obtidos nos insertos com 90000 ciclos de injecção.

Tabela 3-16 Tabela que permitiu a selecção das amostras que foram submetidas a uma terceira série de ensaios em ambiente industrial (de 90000 até 135000 ciclos de injecção)

Amostra	Desgaste (%)	Amostra	Desgaste (%)
100	0.12	**103**	0.13
101	0.01	**106**	0.52
102	0.03	**107**	1.19

De acordo com os valores apresentados na Tabela 3-16, os insertos seleccionados para a terceira fase dos ensaios, foram o 101 (CrN/TiAlCrSiN) e o 102 (CrN/CrCN/DLC).

3.5.5 **Terceira fase de ensaios**

Após a terceira fase de ensaios, correspondente a 135000 ciclos de injecção, a observação às superfícies dos insertos 101 (CrN/TiAlCrSiN) e 102 (CrN/CrCN/DLC) revelou um desgaste ligeiramente superior ao verificado no final da segunda fase, não sendo visíveis marcas de desgaste abrasivo provocado pela passagem das fibras de vidro.

A Figura 3-80 ilustra a morfologia da superfície das duas amostras, onde se pode observar um ligeiro incremento de desgaste, relativamente aos ensaios anteriores.

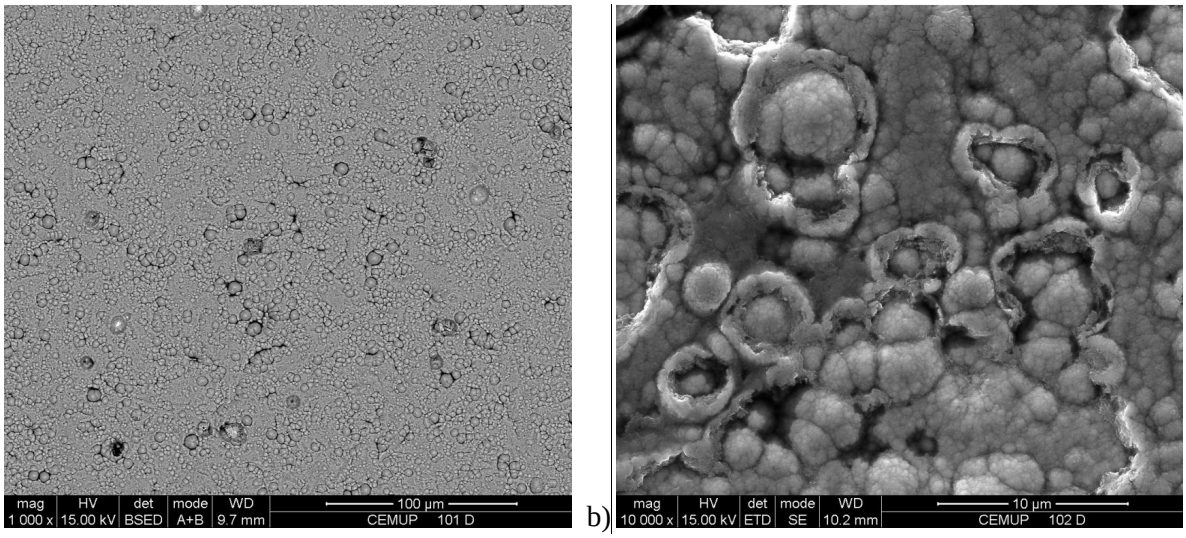


Figura 3-80 Representação da morfologia da superfície de trabalho dos insertos a) 101 (CrN/TiAlCrSiN) e b) 102 (CrN/CrCN/DLC)) após 135000 ciclos de injecção

A observação da Figura 3-80 permite verificar que estes filmes, após 135000 ciclos de injecção, apresentam um desgaste extremamente reduzido, quando comparado com a amostra não revestida ao fim de 45000 ciclos.

3.5.6 **Avaliação do desgaste**

No final de cada uma das três fases de ensaios, o desgaste dos insertos foi avaliado, por perfilometria, pela medida (*h*) correspondente à diferença entre as zonas não sujeitas e sujeitas à passagem do polipropileno injectado (altura desgastada), conforme indicado na Figura 3-81 b).

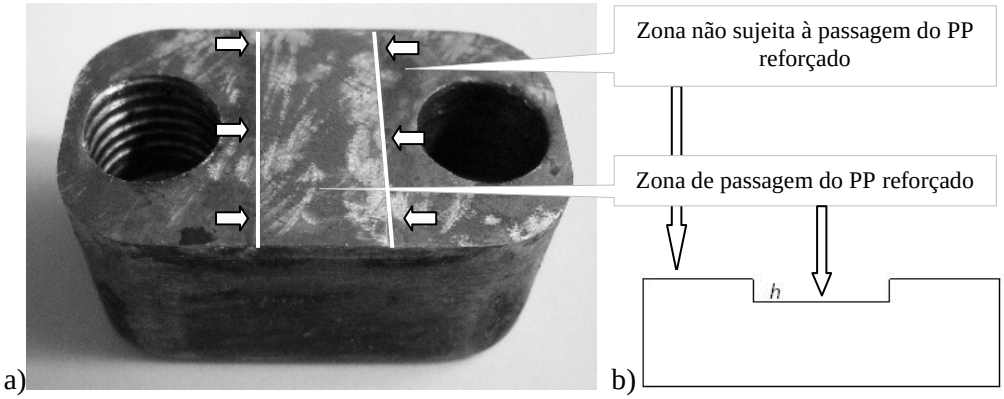


Figura 3-81 a) Aspecto de um inserto após 135000 ciclos de injecção de polipropileno (PP) reforçado com fibra de vidro e b) representação esquemática da diferença de alturas entre as zonas não sujeitas e sujeitas à passagem do polipropileno reforçado com fibras de vidro

Para cada amostra foram efectuadas seis medições, conforme assinalado pelas setas da Figura 3-81 a). O valor considerado na Tabela 3-17 resulta da média aritmética dessas medições.

Tabela 3-17 Medições efectuadas à medida de material removido dos insertos durante as diversas fases de ensaio

Amostra	**Estrutura do filme**	**Medida de material removido dos insertos** [μm]		
	Nº de ciclos →	**45000**	**90000**	**135000**
0 Substrato (AISI P20)		0.524	-	-
100 TiAlN	Monocamada	0.017	0.035	-
101 CrN/TiAlCrSiN	Duas camadas nanoestruturadas	0.008	0.014	0.019
102 CrN/CrCN/DLC	Três camadas nanoestruturadas	0.009	0.017	0.023
103 TiAlSiN	Monocamada	0.021	0.049	-
106 TiAlCrN	Monocamada nanoestruturada	0.013	0.021	-
107 TiB_2	Monocamada nanoestruturada	0.014	0.025	-

Conforme pode ser observado na Tabela 3-17, os insertos 101 e 102 apresentaram o menor volume de material removido ao fim de 90000 ciclos. Estes resultados estão de acordo com a análise quantitativa efectuada aquando da selecção dos dois revestimentos que iriam para a terceira fase de ensaios, apesar desta análise medir as áreas correspondentes ao substrato, e não o desgaste em termos de material removido.

Com base nos valores obtidos, correspondentes ao desgaste verificado ao fim de 45000 ciclos, foi determinada a duração dos filmes em relação ao substrato, pelo quociente entre a medida desgastada do substrato e do filme. Esses valores encontram-se registados na Tabela 3-18.

Tabela 3-18 Duração relativa ao substrato, dos filmes com base no desgaste verificado ao fim de 45000 ciclos

Amostra	**Estrutura do filme**	**Medida de material removido do inserto** [μm]	**Desgaste do substrato / Desgaste do filme**
	Nº de ciclos →	**45000**	
0 Substrato (AISI P20)		0.524	
100 TiAlN	Monocamada	0.017	30.8 x
101 CrN/TiAlCrSiN	Duas camadas nanoestruturadas	0.008	65.5 x
102 CrN/CrCN/DLC	Três camadas nanoestruturadas	0.009	58.2 x
103 TiAlSiN	Monocamada	0.021	25.0 x
106 TiAlCrN	Monocamada nanoestruturada	0.013	40.3 x
107 TiB_2	Monocamada nanoestruturada	0.014	37.4 x

Conforme se pode observar na Tabela 3-18, a razão entre o desgaste do substrato e do filme situou-se entre 25 vezes (TiAlSiN) e 65.5 vezes (CrN/TiAlCrSiN).

O gráfico da Figura 3-82 representa a evolução do desgaste verificada nos seis insertos, nas três fases de ensaio. Pode ser observado que o comportamento é praticamente linear, o que permite prever a vida útil do filme, até à perfuração deste.

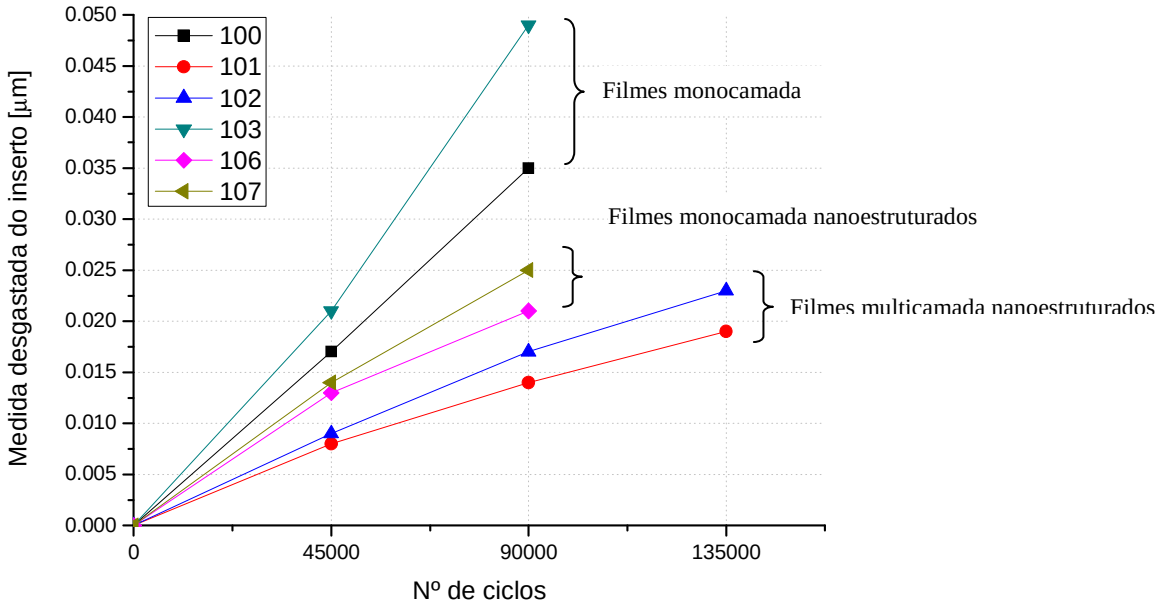


Figura 3-82 Espessura do revestimento desgastado no inserto após as três fases de ensaios em ambiente industrial

A análise do gráfico da Figura 3-82 permite verificar que os quatro filmes nanoestruturados apresentam um desgaste menor, comparativamente aos dois restantes, correspondendo os dois primeiros (101 e 102) às nanoestruturas com o período mais elevado (λ=65.1 nm e λ=52.7 nm).

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS E PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

4.1 Considerações finais

A realização dos revestimentos utilizados neste trabalho foi executada num equipamento PVD *Unbalanced Magnetron Sputtering*, o qual confere características muito próprias aos filmes nele depositados. Assim, os resultados encontrados poderão não ser comparáveis a outros obtidos em equipamentos distintos, mesmo sendo utilizados os mesmos parâmetros de deposição. De facto, a geometria da câmara de deposição e a disposição dos alvos e campos magnéticos são, por si só, factores determinantes para as características dos filmes depositados num dado reactor.

Relativamente ao estudo dos filmes usados neste trabalho, poderão ser, de forma sumária, traçadas as seguintes considerações finais, para cada um dos tópicos apresentados:

Morfologia dos filmes

- Os filmes depositados apresentaram uma estrutura colunar bem definida e bastante uniforme;
- A topografia dos filmes seguiu, praticamente na íntegra, a morfologia dos substratos;
- Verificou-se a existência de aglomerados distribuídos aleatoriamente pela superfície dos filmes, mais intensos nuns casos do que em outros. Esta situação é atribuída aos parâmetros de deposição utilizados, assim como ao estado da superfície do substrato. Efectivamente, depressões ou picos na superfície do substrato, originam pontos de elevada energia e condições diferenciadas de acumulação das partículas atómicas de material provenientes dos alvos, o que provoca a formação dos referidos agregados;
- As diferentes amostras usadas neste trabalho apresentaram estruturas mono e multicamada, entre as quais quatro nanoestruturadas com períodos que variaram entre λ=26.4 nm e λ=65.1 nm.

Rugosidade

- Os seis filmes apresentaram valores de rugosidade média aritmética (R_a) compreendidos entre 0.033 e 0.061 µm e valores de rugosidade total (Rt) entre 0.276 e 0.635 µm. Atendendo a que a rugosidade da superfície do substrato era de 0.060 µm e de 0.365 µm, respectivamente para R_a e R_t, foi possível constatar que, em geral, a deposição dos filmes não interferiu de forma significativa com a rugosidade final das amostras.

Espessura

- A espessura de cada filme apresentou-se muito regular, sendo a diferença entre os valores da espessura dos diferentes filmes devida aos diferentes materiais uados como alvo possibilitarem diferentes taxas de deposição. Acresce a este facto a variação de potencial de polarização aplicado durante o processo de deposição, o qual, em determinados casos, originou que alternados de deposição / arrancamento de partículas. Os valores da espessura dos filmes utilizados variaram entre 1.3 e 4.5 µm..

Dureza / Módulo

- Os filmes produzidos apresentaram valores de dureza entre 19.2 e 37.9 GPa e módulo de elasticidade reduzido entre 262 e 325 GPa.

- Os três filmes que apresentaram dureza mais elevada corresponderam, à excepção da amostra 102 CrN/CrCN/DLC, aos filmes nanoestruturados.

- Para todos os filmes, à excepção da amostra 103 TiAlSiN, foi verificado um incremento da dureza com o aumento do valor do rácio H/E_r.

- O filme de TiB_2 foi o que apresentou dureza mais elevada devido à sua estrutura hexagonal, na qual os átomos de boro formam uma matriz com ligações covalentes.

Adesão

- Os testes de adesão (*scrath test*) efectuados aos seis filmes revelaram valores de carga crítica (L_{c1}), correspondentes a falhas coesivas, entre 10 e 24 N e valores de (L_{c2}), correspondentes a falhas adesivas, entre 11 e 32 N.

- Os modos de falha coesiva nem sempre foram verificados, como no caso dos filmes multicamada de CrN/CrCN/DLC (102) e TiAlCrN (106).

- Dos seis filmes estudados, os que corresponderam aos quatro valores de menor carga crítica foram os nanoestruturados.

- Não foi verificada uma relação directa entre a dureza H e a carga crítica L_c.

Desgaste por micro-abrasão

- Nos ensaios de micro-abrasão foram observados os mecanismos de abrasão a dois e a três corpos.

- O volume total de material removido do substrato e das seis amostras, em função da distância de deslizamento, apresenta um comportamento praticamente linear, o que permite prever o desgaste ao fim de um determinado número de ciclos, recorrendo a linhas de tendência com coeficiente de regressão linear o mais próximo possível de 1.

- As amostras revestidas, em ambiente industrial, apresentam uma resistência ao desgaste entre 25 e ~65 vezes superior à do substrato, com base no desgaste verificado ao fim de 90000 ciclos de injecção.

- No caso dos provetes revestidos, o declive, dado pelas linhas de tendência, é substancialmente menor do que no caso do substrato, evidenciando, deste modo, a influência do filme na resistência ao desgaste por micro-abrasão. No entanto, será de esperar que esta tendência se esbata com o tempo, à medida que a perfuração do filme for aumentando, embora a área resistente do substrato também tenha o incremento correspondente.

- A resistência ao desgaste do filme de TiB_2 é substancialmente superior à dos restantes filmes ensaiados, sendo cerca de 2.2 vezes superior à verificada no filme de TiAlN e de cerca de 8.4 vezes superior à do CrN/TiAlCrSiN.

- Nem sempre foi verificada uma relação directa entre o rácio H_a/H e o coeficiente de desgaste k_c. Com efeito, a um maior valor de H_a/H correspondeu, para algumas amostras, um maior valor de resistência ao desgaste k_c, enquanto para outras, correspondeu um menor. O filme de TiB_2 (107), que revelou o menor rácio H_a/H, foi aquele que mostrou o menor valor de k_c. Por outro lado, a amostra 106 com o segundo menor rácio H_a/H, entre as seis amostras ensaiadas, apresentou o valor de k_c mais elevado.

Desgaste em ambiente industrial

- Não foram notórias marcas de desgaste abrasivo na superfície das amostras revestidas, como era inicialmente previsto. Efectivamente, o destacamento de partículas do revestimento faz-se a uma escala nanométrica, não deixando vestígios óbvios do contacto das fibras com a superfície.

- Os filmes nanoestruturados exibiram uma resistência ao desgaste superior aos não nanoestruturados, correspondendo os mais resistentes aos de período (λ) mais elevado. Neste caso,

e ao contrário dos ensaios de micro-abrasão, a diferença de dureza entre o filme e as partículas abrasivas é significativamente maior. Também a geometria da extremidade das fibras de vidro não pode ser comparável à geometria agressiva das partículas abrasivas de SiC. Logo, seria de esperar que estes resultados fossem significativamente diferentes dos obtidos na micro-abrasão, como, aliás, aconteceu.

- À semelhança dos resultados obtidos nos ensaios de micro-abrasão, nestes ensaios o volume total de material removido dos seis filmes, em função da distância de deslizamento, apresenta um comportamento praticamente linear, o que permite prever o desgaste ao fim de um determinado número de ciclos, desde que não ocorra a perfuração do filme.

- O filme que apresentou menor dureza (amostra 102 de CrN/CrCN/DLC) foi o segundo mais resistente ao desgaste. Neste filme, a camada de DLC no topo da estrutura multicamada, possuindo uma ligação idêntica à da grafite, visa essencialmente promover uma acção de lubrificação sólida, amortecendo o efeito do impacto de fibras de vidro com a superfície. No caso particular deste filme, foi notada uma degradação da camada de DLC, a qual se foi destacando com o impacto das fibras. No entanto, após a libertação da camada de DLC, o filme iria apresentar um comportamento idêntico a alguns dos restantes filmes utilizados.

A análise da Tabela 4-1 também permite observar que nem sempre foi possível estabelecer uma correlação entre os vários parâmetros tribológicos.

Tabela 4-1 Tabela resumo dos valores obtidos nos vários ensaios realizados neste trabalho

Amostra	**Camadas**	**Tipo de estrutura**	R_a [µm]	k_c^{-1} [Nm mm^{-3}]	L_c [N]	H [GPa]	E_r [GPa]	H / E_r [ ]	H^3 / E_r^2 [GPa]	**"vida" do filme em relação ao substrato**
100 TiAlN	1	Monocamada	0.058	15,372	21	22.7	304	0.074	0.135	30.8 x
101 CrN/TiAlCrSiN	2	Nanoestruturadas	0.033	4,068	17	30.9	325	0.094	0.293	65.5 x
102 CrN/CrCN/DLC	3	Nanoestruturadas	0.054	2,683	11	19.2	288	0.067	0.085	58.2 x
103 TiAlSiN	1	Monocamada	0.061	3,141	24	21.8	262	0.082	0.160	25.0 x
106 TiAlCrN	1	Nanoestruturada	0.034	825	15	31.9	269	0.122	0.507	40.3 x
107 TiB_2	1	Nanoestruturada	0.052	34,080	10	37.9	283	0.131	0.717	37.4 x

Filme proposto para fins industriais

Como seria de esperar, qualquer um dos seis revestimentos ensaiados apresentou uma resistência ao desgaste muito superior ao substrato. No entanto, os dois filmes que exibiram melhor desempenho em condições reais de trabalho foram, por ordem decrescente, os filmes multicamada nanoestruturados 101 (CrN/TiAlCrSiN) e o 102 (CrN/CrCN/DLC).

Conforme referido anteriormente, o bom desempenho revelado pelo filme CrN/CrCN/DLC, apesar de possuir o menor valor de dureza dos seis filmes ensaiados neste trabalho, é devido à camada exterior de DLC, que lhe confere propriedades lubrificantes.

4.2 **Propostas para trabalhos futuros**

Durante a realização de um trabalho de investigação necessariamente longo como o presente, mas com limites temporais para a sua conclusão, é possível verificar que algumas linhas de investigação seguidas não produziram os resultados desejados, enquanto outras poderiam ter conduzido a resultados mais promissores.

Assim, poderiam ser realizados trabalhos com os seguintes objectivos:

- Incrementar o número de ciclos efectuados em ambiente industrial, por forma a estudar o comportamento do filme na interface revestimento / substrato quando o desgaste atingir a interface.
- Produção e teste dos mesmos revestimentos, tendo por base o mesmo substrato, mas sujeito a um polimento cuidado, com vista a testar o efeito da rugosidade.
- Realização de filmes utilizando os mesmos alvos, mas recorrendo a parâmetros de deposição diversos, tentando maximizar a adesão dos mesmos e diminuindo ligeiramente a dureza.
- Realização de ensaios de micro-abrasão com outros tipos de abrasivos, por forma a tentar aproximar os resultados deste tipo de ensaio com os ensaios efectuados em ambiente industrial, reduzindo a dureza, granulometria e concentração do abrasivo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ACKER K.V., VERCAMMEN K., "Abrasive wear by TiO_2 particles on hard and on low friction coatings", Wear 256 (2004) 353–361

- ADACHI K., HUTCHINGS I.M., "Sensitivity of wear rates in the micro-scale abrasion test to test conditions and material hardness", Wear 258 (2005) 318–321

- ADACHI K., HUTCHINGS I.M., "Wear-mode mapping for the micro-scale abrasion test", Wear 255 (2003) 23–29

- ANDRADE M.F.C., MARTINHO R.P., SILVA F.J.G., ALEXANDRE R.J.D., BAPTISTA A.P.M., "Influence of the abrasive particles size in the micro-abrasion wear tests of TiAlSiN thin coatings", Wear 267 (2009) 12-18

- ANTUNES J.M., CAVALEIRO A., MENEZES L.F., SIMÕES M.I., FERNANDES J.V., "Ultra-microhardness testing procedure with Vickers indenter", Surface and Coatings Technology 149 (2002) 27-35

- ASHBY M., JOHNSON K., "Materials and Design: The Art and Science of Material Selection in Product Design", Elsevier Science, Editor: Butterworth-Heinemann, ISBN 0-7506-5554-2 (2002)

- BATISTA J.C.A, GODOY C., MATTHEWS A., "Micro-scale abrasive wear testing of duplex and non-duplex (single-layered) PVD (Ti,Al)N, TiN and Cr–N coatings", Tribology International 35 (2002) 363–372

- BERGSTROM J., THUVANDER F., DEVOS P., BOHER C., "Wear of die materials in full scale plastic injection moulding of glass fibre reinforced polycarbonate", Wear 251 (2001) 1511–1521

- BIENK E.J., MIKKELSEN N.J., "Application of advanced surface treatment technologies in the modern plastics moulding industry", Wear 207 (1997) 6-9

- BIENK E.J., REITZ H., MIKKELSEN N.J., "Wear and friction properties of hard PVD coatings", Surface and Coatings Technology 76-77 (1995) 475-480

- BOEY P., HO W., BULL S.J., "The effect of temperature on the abrasive wear of coatings and hybrid surface treatments for injection-moulding machines", Wear 258 (2005) 149–156

- BOSE K., WOOD R.J.K., "Optimum tests conditions for attaining uniform rolling abrasion in ball cratering tests on hard coatings", Wear 258 (2005) 322–332

- BS EN 1071-3:2005 Advanced technical ceramics – Methods of test for ceramic coatings - Part 3: Determination of adhesion and other mechanical failure modes by a scratch test

- BS EN 1071-6:2007 Advanced technical ceramics – Methods of test for ceramic coatings - Part 6: Determination of the abrasion resistance of coatings by a micro-abrasion wear test

- BULL S.J., Failure modes in scratch adhesion testing. Surface and Coating Technology, 50, 1991, 25-32.

- BULL S.J., ZHOU Q., "A simulation test for wear in injection moulding machines", Wear 249 (2001) 372–378

- BUNSHAH R.F., "Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings", Science, Technology and Applications, Second Edition, Noyes Publications, 1994, ISBN: 0-8155-1337-2

- CHANG Y-Y., YANG S-J., WU W., KUO Y-C., LEE J-W., WANG C-J., "Mechanical properties of gradient and multilayered TiAlSiN hard coatings", Thin Solid Films 517 (2009) 4934–4937

- CHEN J., BULL S.J., On the factors affecting the critical indenter penetration for measurement of coating hardness, Vacuum 83 (2009) 911–920

- CHEN L., WANG S.Q., DU Y., LI J., "Microstructure and mechanical properties of gradient Ti(C, N) and TiN/Ti(C, N) multilayer PVD coatings", Materials Science and Engineering, 478 (2008a) 336-339

- CHEN L., WANG S.Q., ZHOU S.Z., LI J., ZHANG Y.Z., "Microstructure and mechanical properties of Ti(C, N) and TiN/Ti(C, N) multilayer PVD coatings", International Journal of Refractory Metals & Hard Materials 26 (2008b) 456-460

- CHIU S.M., HWANG S.J., CHU C.W., GAN D., "The influence of Cr-based coating on the adhesion force between epoxy molding compounds and IC encapsulation mold", Thin Solid Films 515 (2006) 285 – 292

- CHRÉTIEN G., "Matériaux Composites à Matrice Organique", Lavoisier Tec & Doc, Paris, ISBN: 2-85206-325-5 (1986)

- CHRETIEN G., HATAT D., "Initiation aux plastiques et aux composites", Lavoisier Tec & Doc, Paris, ISBN: 2-85206-337-9 (1986)

- COLLINS G.A., HUTCHINGS R., SHORT K.T., TENDYS J., "Ion-assisted surface modification by plasma immersion ion implantation", Surface and Coatings Technology 103-104 (1998) 212–217

- COLLINS G.A., HUTCHINGS R., SHORT K.T., TENDYS J., VAV DER VALK C.H., "Development of a plasma immersion ion implanter for the surface treatment of metal components", Surface and Coatings Technology 84 (1996) 537–543

- COZZA R.C., DE MELLO J.D.B., TANAKA D.K., SOUZA R.M., "Relationship between test severity and wear mode transition in micro-abrasive wear tests", Wear 263 (2007) 111–116

- CUNHA L., ANDRITSCHKY M., PISCHOW K., WANG Z., "Microstructure of CrN coatings produced by PVD techniques", Thin Solid Films 355-356 (1999) 465-471

- CUNHA L., ANDRITSCHKY M., PISCHOW K., WANG Z., ZARYCHTA A., MIRANDA A.S., CUNHA A.M., "Performance of chromium nitride and titanium nitride coatings during plastic injection moulding", Surface and Coatings Technology 153 (2002) 160–165

- CUNHA L., ANDRITSCHKY M., PISCHOW K., WANG Z., ZARYCHTA A., MIRANDA A.S., CUNHA A.M., "Performance of chromium nitride based coatings under plastic processing conditions", Surface and Coatings Technology 133-134 (2000) 61-67

- CUNHA L., ANDRITSCHKY M., REBOUTA L., PISCHOW K., "Corrosion of CrN and TiAlN coatings in chloride-containing atmospheres", Surface and Coatings Technology 116-119 (1999) 1152-1160

- CYVIENE J., LAURIKAITIS M., DUDONIS J., "Deposition of nanocomposite Zr–ZrO2 films by reactive", Materials Science and Engineering B 118 (2005) 238–241

- DAO M., CHOLLACOOP N., VAN VLIET K. J., VENKATESH T. A., SURESH S., "Computational modeling of the forward and reverse problems in instrumented sharp indentation", Acta Materialia, 49, Issue 19, (2001), 3899-3918

- DEARNLEY P.A., "Low friction surfaces for plastic injection moulding dies - an experimental case study", Wear 225–229 (1999) 1109–1113

- DINGREMONT N., BERGMANN E., COLLIGNON P., "Application of duplex coatings for metal injection moulding", Surface and Coatings Technology 72 (1995) 157-162

- ELMAJDOUBI M., KHANH T. VU-, "Effect of cooling rate on fracture behavior of polypropylene", Theoretical and Applied Fracture Mechanics 39 (2003) 117–126

- FERREIRA J.A.M., COSTA J.D.M., REIS P.N.B., "Static and fatigue behaviour of glass-fibre-reinforced polypropylene composites", Theoretical and Applied Fracture Mechanics 31 (1999a) 67-74

- FERREIRA J.A.M., COSTA J.D.M., REIS P.N.B., RICHARDSON M.O.W., "Analysis of fatigue and damage in glass-fibre-reinforced polypropylene composite materials", Composites Science and Technology 59 (1999b) 1461-1467

- FEWELL M.P., PRIEST J.M., BALDWIN M.J., COLLINS G.A., SHORT K.T., "Nitriding at low temperature", Surface and Coatings Technology 131 (2000) 284–290

- FISCHER-CRIPPS A.C., "Critical review of analysis and interpretation of nanoindentation test data", Surface & Coatings Technology 200 (2006) 4153 – 4165

- FU S.-Y., LAUKE B., MÄDER E., YUE C.-Y., HU X., "Tensile properties of short-glass-fiber- and short-carbon-fiber-reinforced polypropylene composites", Composites 31 (2000) 1117–1125

- GAHR K.-H. Z., "Wear by hard particles", Tribology International 31 (1998) 587-596

- GALVAN D., PEI Y.T., De HOSSON J.Th.M., "Deformation and failure mechanism of nano-composite coatings under nano-indentation", Surface & Coatings Technology 200 (2006) 6718-6726

- GEE M.G., GANT A.J., HUTCHINGS I.M., KUSANO Y., SCHIFFMANC K., ACKER K. VAN, POULAT S., GACHON Y., STEBUT J VON., HATTO P., PLINT G., "Results from an interlaboratory exercise to validate the micro-scale abrasion test", Wear 259 (2005) 27–35

- GRANCIC B., MIKULA, B., HRUBÁ L., GREGOR M., STEFECKA M.S., CSUBA A., DOBROCKA E., PLECENIK A., KÚS P., "The influence of deposition parameters on TiB2 thin films prepared by DC magnetron sputtering", Vacuum 80 (2005) 174–177

- GÜLLÜ A., ÖZDEMIR A., ÖZDEMIR E., "Experimental investigation of the effect of glass fibres on the mechanical properties of polypropylene (PP) and polyamide 6 (PA6) plastics", Materials and Design 27 (2006) 316–323

- HAMADA H., FUJIHARA K., HARADA A., "The influence of sizing conditions on bending properties of continuous glass fiber reinforced polypropylene composites", Composites, 31 (2000) 979–990

- HEDENQUIST P., OLSSON M., JACOBSON S., SÖDERBERG S., Failure mode analysis of TiN-coated-high speed steel: In situ scratch testing in the scanning electron microscope. Surface and Coating Technology, 41, 1990, 31-49.

- HEINZE M., "Wear resistance of hard coatings in plastics processing", Surface and Coatings Technology 105 (1998) 38–44

- HEINZE M., MENNIG G., PALLER G., "Wear resistance of PVD coatings in plastic processing", Surface and Coatings Technology 74-75 (1995) 658-663

- HERRANEN M., WIKLUND U., CARLSSON J.-O., HOGMARK S., "Corrosion behaviour of Ti/TiN multilayer coated tool steel", Surface and Coatings Technology 99 (1998) 191-196

- HOLMBERG K., MATTHEWS A., "Coatings Tribology – Properties Techniques and Applications in Surface Engineering", Tribology Series, 28, Editor: D. Dowson, Elsevier, 1994, 440

- HUTCHINGS I.M., Tribology – friction and wear of engineering materials. London: Edward Arnold, 1992.

- IMBENI V., MARTINI C., LANZONI E., POLI G., HUTCHINGS I.M., "Tribological behaviour of multi-layered PVD nitride coatings", Wear 251 (2001) 997–1002

- JOSLIN D.L., OLIVER W.C., "A new method for analyzing data from continuous depth-sensing microindentation tests", Journal of Materials Research 5 (1990) 123-126

- KASSMAN A., JACOBSON S., ERICKSON L., HEDENQVIST P., OLSSON M., "A new test method for the intrinsic abrasion resistance of thin coatings", Surface and Coatings Technology, 50 (1991) 75-84

- KUSANO Y., ACKER K VAN, HUTCHINGS I.M., "Methods of data analysis for the micro-scale abrasion test on coated substrates", Surface and Coatings Technology 183 (2004) 312–327

- LEE S.C., YANG D.Y., KO J., YOUN J.R., "Effect of compressibility on flow field and fiber orientation during the filling stage of injection molding", Journal of Materials and Processing Technology 70 (1997) 83-92

- LEYLAND A., MATTHEWS A., "On the significance of the H/E ratioin wear control: a nanocomposite coating approach to optimized tribological behaviour", Wear 246 (2000) 1-11

- LIU S.P., KANG Y.B., WANG H., LI Q., DONG L., DENG X.Y., LI D.J., "Influence of modulation ratio on the structure and mechanical properties of TiB2/TiAlN", Materials Letters 62 (2008) 3536–3538 multilayered coatings

- LUO Q., RAINFORTH W.M., DONOHUE L.A.", WADSWORTH I., MÜNZ W-D., "Tribological investigation of TiAlCrN and TiAlN/CrN coatings grown by combined steered-arc/unbalanced magnetron deposition", Vacuum 53 (1999) 123-126

- MARQUES A.T., "Plásticos reforçados", Ciência dos Materiais, editor A.G. Castro (1998)

- MARTINHO R.P., ANDRADE M.F.C., SILVA F.J.G., ALEXANDRE R.J.D., BAPTISTA A.P.M., "Micro-abrasion wear behaviour of TiAlCrSiN nanostructured coatings", Wear 267 (2009a) 1160-1165

- MARTINHO R.P., SILVA F.J.G., ALEXANDRE R.J.D., BAPTISTA A.P.M., "TiB_2 nanostructured coating for GFRP injection moulds", Journal of Nanoscience and Nanotechnology (2009b) *In Press*

- MATTOX D.M., "Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing – Film formation, Adhesion, Surface preparation and Contamination control", Sociaty of Vacuum Coaters, Albuquerque, New Mexico, ISBN:0-8155-1422-0 (1998)

- MENDIBIDE C., STEYER P., FONTAINE J., GOUDEAU P., "Improvement of the tribological behaviour of PVD nanostratified TiN-CrN, Surface & Coatings Technology 201 (2006) 4119–4124

- MERGLER Y.J., HUIS H., VELD 'T, "Micro-abrasive wear of semi-crystalline polymers", tribological research and design for engineering systems (2003) 165–173.

- MISHRA S.K., RUPA P.K.P., PATHAK L.C., "Surface and nanoindentation studies on nanocrystalline titanium diboride thin film deposited by magnetron sputtering", Thin Solid Films 515 (2007) 6884-6889

- MITTERER C., HOLLER F., REITBERGER D., BADISCH E., STOIBER M., LUGMAIR C., NÖBAUER R., MÜLLER Th., KULLMER R., "Industrial applications of PACVD hard coatings", Surface and Coatings Technology 163 –164 (2003) 716–722

- MUSIL J., "Hard and superhard nanocomposite coatings", Surface and Coatings Technology 125 (2000) 322-330

- MUSIL J., KUNC F., ZEMAN H., POLÁKOVÁ H., "Relationships between hardness, Young's modulus and elastic recovery in hard nanocomposite coatings", Surface and Coatings Technology 154 (2002) 304-313

- OLIVER W.C., PHARR G.M. "An improved technique for determining hardness and elastic-modulus using load and displacement sensing indentation experiments", Journal of Materials Research Volume 7 (1992) 1564–1583.

- OLSSON M., KAHLMAN L., NYBERG B., "Abrasive wear of structural ceramics", Am. Ceram. Soc. Bull. 74 (1995) 48–52.

- OTA W.N., Amico S.C., Satyanarayana K.G., "Studies on the combined effect of injection temperature and fiber content on the properties of polypropylene-glass fiber composites", Composites Science and Technology 65 (2005) 873–881

- RECCO A.A.C., VIÁFARA C.C., SINATORA A., TSCHIPTSCHIN A.P., "Energy dissipation in depth-sensing indentation as a characteristic of the nanoscratch behavior of coatings", Wear 267 (2009) 1146–1152

- RIBEIRO, A.L.M.T., "Apontamentos sobre Revestimentos Duros", FEUP – Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2006

- RICKERBY D.S., MATTHEWS A., "advanced Surface Coatings. A handbook of surface engineering", Glasgow, UK, Blackie, 1991, 364

- RODRIGO A., ICHIMURA H., "Analytical correlation of hardness and scratch adhesion for hard films", Surface and Coatings Technology 148 (2001) 8-17

- ROSSI S., MASSIANI Y., BERTASSI E., TORREGROSA F., FEDRIZZI L., "Low temperature plasma immersion ion implantation of nitrogen on a mould steel", Thin Solid Films 416 (2002) 160–168

- RUTHERFORD K. L., HUTCHINGS I. M., "A micro-abrasive wear test, with particular application to coated systems", Surface and Coatings Technology, 79 (1996) 231-239

- SAKHAROVA N.A., FERNANDES J.V., ANTUNES J.M., OLIVEIRA M.C., "Comparison between Berkovich, Vickers and conical indentation tests: A three-dimensional numerical simulation study", International Journal of Solids and Structures 46 (2009) 1095–1104

- SASAKI T., KOGA, N., SHIRAI K., KOBAYASHI Y., TOYOSHIMA A., "An experimental study on ejection forces of injection molding", Journal of the International Societies for Precision Engineering and Nanotechnology 24 (2000) 270–273

- SCARDI P., LEONI M., D'INCAU M., "X-ray analysis of texture domains in nonhomogeneous thin films deposited by physical vapour deposition", Thin Solid Films 467 (2004) 326– 333

- SCHIFFMANN K.I., BETHKE R., KRISTEN N., "Analysis of perforating and non-perforating micro-scale abrasion tests on coated substrates", Surface & Coatings Technology 200 (2005) 2348– 2357

- SHIPWAY P.H., HOGG J.J., "Wear of bulk ceramics in micro-scale abrasion - The role of abrasive shape and hardness and its relevance to testing of ceramic coatings", Wear 263 (2007) 887–895

- SMITH W.F., "Princípios de Ciência e Engenharia dos Materiais", 3ªed., McGraw-Hill, ISBN: 972-8298-68-4 (1998)

- STAPPEN M.VAN, VANDIERENDONCK K., MOL C., BEECKMAN E., CLERCQ E.De, "Practice vs. laboratory tests for plastic injection moulding", Surface and Coatings Technology 142-144 (2001) 143-145

- STEINEBRUNNER J., EMMERICH T., HECK S., MUNDER I., STEINBUCH R., "A novel impact tester operating at elevated temperatures for characterising hard coatings", Surface and Coatings Technology 86-87 (1996) 748-752

- STEINMANN P.A., TARDY Y., HINTERMANN H.E., "Adhesion testing by the scratch test method: The influence of intrinsic and extrinsic parameters on the critical load", Thin Solid Films, 154 (1987) 333-349

- STOCK H.-R., DIESSELBERG M., ZOCH H.-W., "Investigation of magnetron sputtered titanium-nickel-nitride thin films for use as mould coatings", Surface & Coatings Technology 203 (2008) 717-720

- SU Y.L., YAO S.H., WEI C.S., KAO W.H., WU C.T., "Influence of single- and multilayer TiN films on the axial tension and fatigue performance of AISI 1045 steel", Thin Solid Films 338 (1999) 177-184

- TANCREZ J-P., PABIOTB J., RIETSCH F., "Damage and fracture mechanisms in thermoplastic-matrix composites in relation to processing and structural parameters", Composites Science and Technology 56 (1996) 725-731

- THOMASON J.L., "The influence of fibre length and concentration on the properties of glass fibre reinforced polypropylene 5. Injection moulded long and short fibre PP", Composites 33 (2002) 1641–1652

- THOMASON J.L., "The influence of fibre length and concentration on the properties of glass fibre reinforced polypropylene: 7. Interface strength and fibre strain in injection moulded long fibre PP at high fibre content", Composites 38 (2007) 210–216

- TRENT E.M., WRIGHT P.K., "Metal Cutting", Butterworth Heinemann, 2000. ISBN 0-7506-7069

- TREZONA R.I., ALLSOPP D.N., HUTCHINGS I.M., "Transitions between two-body and three-body abrasive wear: influence of test conditions in the microscale abrasive wear test" Wear 225–229 (1999) 205

- VENCOVSKY P.K., SANCHEZ R., BRANCO J.R.T., GALVANO M., "Enhancing corrosion resistance of PVD-coated tools", Surface and Coatings Technology 108–109 (1998) 599–603

- VOEVODIN A.A., CAPANO M.A., LAUBE S.J.P., DONLEY M.S., ZABINSKI J.S., "Design of a Ti/TiC/DLC functionally gradient coating based on studies of structural transitions in Ti–C thin films", Thin Solid Films 298 (1997) 107-115

- VOEVODIN A.A., SCHNEIDER J.M., REBHOLZ C., MATTHEWS A., "Multilayer composite ceramicmetal-DLC coatings for sliding wear applications", Tribology International 29 (1996) 559-570

- WAMBUA P., IVENS J., VERPOEST I., "Natural fibres: can they replace glass in fibre reinforced plastics?", Composites Science and Technology 63 (2003) 1259–1264

- WANG DA-Y, CHIU M-C, "Characterization of Cr_2O_3/CrN duplex coatings for injection molding applications", Surface and Coatings Technology 137 (2001) 164-169

- WANG DA-Y., WENG K-W., CHANG C-L, HO W-Y., "Synthesis of Cr_3C_2 coatings for tribological applications", Surface and Coatings Technology 120–121 (1999) 622–628

- WILLIAMS J.A., HYNCICA A.M., "Mechanisms of abrasive wear in lubricated contacts", Wear 152 (1992) 57-74

- YAMAMOTO T., OLSSON M., HOGMARK S., "Three-body abrasive wear of ceramic materials", Wear 174 (1994) 21-31

- YANG S-M., CHANG Y-Y., LIN D-Y., WANG DA-Y., WU W., "Mechanical and tribological properties of multilayered TiSiN/CrN coatings synthesized by a cathodic arc deposition process", Surface & Coatings Technology 202 (2008) 2176–2181

OUTRA BIBLIOGRAFIA CONSULTADA

- ALBERDI A., MARÍN M., DÍAZ B., SÁNCHEZ O., GALINDO R.E., "Wear resistance of titanium-aluminium-chromium-nitride nanocomposite thin films", Vacuum 81 (2007) 1453-1456

- ANDRÉ A.C.R., LÓPEZ D., BEVILACQUA A.F., SILVA F., TSCHIPTSCHIN A.P., "Improvement of the slurry erosion resistance of an austenitic stainless steel with combinations of surface treatments: Nitriding and TiN coating", Surface and Coatings Technology 202 (2007) 993-997

- AVELAR-BATISTA J.C., SPAIN E., LETCH M., HOUSDEN J., BEECHEY R., "Improvements on the wear resistance of high thermal conductivity Cu alloys using an electroless Ni–P coating prior to PVD deposition", Surface & Coatings Technology 201 (2006) 4052–4057

- BARGE M., RECH J., HAMDI H.BERGHEAU J-M., "Experimental study of abrasive process", Wear 264 (2008) 382-388

- BERGER M., LARSSON M., HOGMARK S., "Evaluation of magnetron-sputtered TiB_2 intended for tribological applications", Surface and Coatings Technology 124 (2000) 253-261

- BOSE K., WOOD R.J.K., "Influence of load and speed on rolling micro-abrasion of CVD diamond and other hard coatings", Diamond and Related Materials 12 (2003) 753-756

- BOUZAKIS K.-D., ASIMAKOPOULOS A., SKORDARIS G., PAVLIDOU E., ERKENS G., "The inclined impact test - A novel method for the quantification", Wear 262 (2007) 1471–1478

- BULL S.J., DAVIDSON R.I., FISHER E.H., MCCABE A.R., JONES A.M., "A simulation test for the selection of coatings and surface treatments for plastics injection moulding machines", Surface and Coatings Technology 130 (2000) 257-265

- CHOWDHURY S., LAUGIER M.T., RAHMAN I.Z., "Characterization of DLC coatings deposited by rf magnetron sputtering", Journal of Materials Processing Technology 153-154 (2004) 804-810

- CHOY K-L., ZHAO J., "The mechanical properties of DLC and fluorinated DLC films deposited using unbalanced magnetron sputter ion plating method", Scripta Materialia,. 39, (1998) 839-845

- CICHOCKI JR. F.R., THOMASON J.L., "Thermoelastic anisotropy of a natural fiber", Composites Science and Technology 62 (2002) 669–678

- DOERNER M.F., NIX W.D., Journal of Materials Research, "A method for interpreting the data from depth-sensing indentation instruments", 1(1986) 601-609

- DU B., PAITAL S.R., DAHOTRE N.B., "Phase constituents and microstructure of laser synthesized TiB2-TiC reinforced composite coating on steel", Scripta Materialia 59 (2008) 1147-1150

- DU B., ZOU Z., WANG X., QU S., "Laser cladding of in situ TiB_2/Fe composite coating on steel", Applied Surface Science 254 (2008) 6489-6494

- DUARTE A., COELHO B., VILA M., FERNANDES A.J.S., SILVA R.F., OLIVEIRA F, COSTA F.M., "Deposition of TiB_2 onto X40 CrMo V 5-1-1 steel substrates by DC magnetron sputtering", Vacuum 81 (2007) 1519-1523

- FERREIRA J.A.M., COSTA J.D.M., RICHARDSON M.0.W., "Effect of notch and test conditions on the fatigue of a glass-fibre-reinforced polypropylene composite", Composites Science and Technology 57 (1997) 1243-1248

- FRANKE R., HAASE I., LEHMANN D., HUPFER B., JANKE A., "Manufacturing and tribological properties of sandwich materials with chemically bonded PTFE-PA 66 and PA 66/GF", Wear 262 (2007a) 958-971

- FRANKE R., LEHMANNB D., KUNZE K., "Tribological behaviour of new chemically bonded PTFE polyamide compounds, Wear 262 (2007b) 242-252

- FUNG C-P., "Manufacturing process optimization for wear property of fiber-reinforced polybutylene terephthalate composites with grey relational analysis", Wear 254 (2003) 298–306

- GALVAN D., PEI Y.T., De HOSSON J.Th.M., "Influence of deposition parameters on the structure and mechanical properties of nanocomposite coatings", Surface and Coatings Technology 201 (2006) 590-598

- GÜLSOY H.O., "Dry sliding wear in injection molded 17-4 PH stainless steel powder with nickel boride additions, Wear 262 (2007) 491-497

- HO K-C, JENG M-C, "Tribological characteristics of short glass fibre reinforced polycarbonate composites" Wear 206 (1997) 60-68

- HO W-Y., HUANG D-H., HUANG L-T., HSU C-H., WANG D-Y., "Study of characteristics of Cr2O3_CrN duplex coatings for aluminum die casting applications", Surface and Coatings Technology 177 –178 (2004) 172–177

- HOLLMAN P., ALAHELISTEN A., OLSSON M., HOGMARK S., "Residual stress, Young's modulus and fracture stress of hot flame deposited diamond", Thin Solid Films 270 (1995) 137-142

- HUANG C.K., "Filling and wear behaviors of micro-molded parts made with nanomaterials", European Polymer Journal 42 (2006) 2174–2184

- HUTCHINGS I.M., "Abrasive and erosive wear tests for thin coatings: a unified approach", Tribology International 31 (1998) 5-15

- JENG M-C., FUNG C-P., LI T-C., "The study on the tribological properties of fiber-reinforced PBT composites for various injection molding process parameters, Wear 252 (2002) 934–945

- JUN Q., JIANBIN L., SHIZHU W., JING W., WENZHI L., "Mechanical and tribological properties of non-hydrogenated DLC films synthesized by IBAD", Surface and Coatings Technology 128-129 (2000) 324-328

- KAMEO K., NISHIYABU K., FRIEDRICH K., TANAKA S., TANIMOTO T., "Sliding wear behavior of stainless steel parts made by metal injection molding (MIM), Wear 260 (2006) 674-686

- KUSANO Y., HUTCHINGS I.M., "Sources of variability in the free-ball micro-scale abrasion test", Wear 258 (2005) 313-317

- MA C-H., HANG J-H., CHEN H., "Residual stress measurement in textured thin film by grazing-incidence X-ray diffraction", Thin Solid Films 418 (2002) 73-78

- MIKULA M., GRANCIC B., BURSIKOVA V., CSUBA A., DRZIK M., KAVECKY S., PLECENIK A., KUS P., "Mechanical properties of superhard TiB_2 coatings prepared by DC magnetron sputtering", Vacuum 82 (2008) 278–281

- MISHRA S.K., RUPA P.K.P., PATHAK L.C., "Nucleation and growth of DC magnetron sputterd titanium diboride thin films", Surface and Coatings Technology 200 (2006) 4078-4081

- MUKHOPADHYAY A., RAJU G.B., BASU B., SURI A.K., "Correlation detween phase evolution, mechanical properties and instrumented indentation response of TiB_2-based ceramics", Journal of the European Ceramic Society 29 (2009) 505-516

- OLIVEIRA C.K.N, RIOFANO R.M.M.CASTELETTI L.C., "Micro-abrasive wear testo f niobium carbide layers produced on AISI H13 and M2 steels", Surface and Coatings Technology 200 (2006) 5140-5144

- OZTÜRK O., ONMUS O., WILLIAMSON D.L., "Microstructural, mechanical, and corrosion characterization of nitrogen-implanted plastic injection mould steel", Surface & Coatings Technology 196 (2005a) 333– 340

- OZTÜRK O., ONMUS O., WILLIAMSON D.L., "Microstructural, mechanical, and corrosion characterization of plasma-nitrided plastic injection mould steel", Surface & Coatings Technology 196 (2005b) 341– 348

- PALABIYIK M., BAHADUR S., "Tribological studies of PA6 and high-density polyethylene blends filled with PTFE and copper oxide and reinforced with short glass fibers", Wear 253 (2002) 369–376

- POUZADA A.S., FERREIRA E.C., PONTES A.J., "Friction properties of moulding thermoplastics", Polymer Testing 25 (2006) 1017–1023

- RAMALHO A., CAVALEIRO A., MIRANDA A.S., VIEIRA M.T., "Failure modes observed on worn surfaces of W-C-Co sputtered coatings", Surface and Coatings Technology 62 (1993) 536-542

- RÂNEA C., LUNGU C., IWASAKI K., "Comparison of frictional characteristics of titanium nitride films produced by ECR-DC sputtering and PVD", The Annals of University "Dunarea de Jos" of Galati, Fascicle VIII, Tribology 2003 ISSN 1221-4590

- RECCO A.A.C., OLIVEIRA I.C., MASSI M., MACIEL H.S., TSCHIPTSCHIN A.P., "Adhesion of reactive magnetron sputtered TiN_x and TiC_x coatings to AISI H13 tool steel, Surface and Coatings Technology 202 (2007) 1078-1083

- REINICKE R., HAUPERT F., FRIEDRICH K., "On the tribological behaviour of selected, injection moulded thermoplastic composites", Composites 29A (1998) 763-771

- RUPA P.K.P., CHAKRABORTI P.C., MISHRA S.K., "Mechanical and deformation behavior of titanium diboride thin films deposited by magnetron sputtering", Thin Solid Films 517 (2009) 2912-1219

- SHIPWAY P.H., HOGG J.J., "Dependence of microscale abrasion mechanisms of WC-Co hardmetals on abrasive type", Wear 259 (2005) 44–51

- SZABÓ J.S., CZIGÁNY T., "Static fracture and failure behavior of aligned discontinuous mineral fiber reinforced polypropylene composites", Polymer Testing 22 (2003) 711–719

- TADMOR Z., GOGOS C.G., "Principles of Polymer Processing", John Wiley and Sons, 1979

- TAKÁCS J., TÓTH L., FRANEK F., PAUSCHITZ A., SEBESTYÉN T., "Friction and wear measurements of laser-sintered and coated parts", Wear 256 (2004) 1228–1231

- THOMASON J.L., "The influence of fibre length and concentration on the properties of glass fibre reinforced polypropylene. 6. The properties of injection moulded long fibre PP at high fibre content", Composites 36 (2005) 995–1003

- THOMASON J.L., VLUG M.A., "Influence of fibre length and concentration on the properties of glass fibre-reinforced polypropylene 1. Tensile and flexural modulus", Composites 27A (1996) 477-484

- THOMASON J.L., VLUG M.A., "Influence of fibre length and concentration on the properties of glass fibre-reinforced polypropylene 4. Impact properties", Composites 28A (1997) 277-288

- THOMASON J.L., VLUG M.A., Schipper G., Krikort H.G.L.T., "Influence of fibre length and concentration on the properties of glass fibre-reinforced polypropylene 3. Strength and strain at failure", Composites 27A (1996) 1075-1084

- TREZONA R.I., HUTCHINGS I.M., "Three-body abrasive wear testing of soft materials", Wear 233–235 (1999) 209–221

- VIDAKIS N., ANTONIADIS A., BILALIS N., "The VDI 3198 indentation test evaluation of a reliable qualitative control for layered compounds", Journal of Materials and Processing Technology 143-144 (2003) 481-485

- WEIDENFELLER B., "Internal friction studies of particulate filled polypropylene", Materials Science and Engineering A 442 (2006) 371–374

- ZHANG Z., BREIDT C., CHANG L., FRIEDRICH K., "Wear of PEEK composites related to their mechanical performances", Tribology International 37 (2004) 271–277

Anexos

Resultados das leituras efectuadas nos ensaios de microanálise por sonda electrónica

CAMECA SX-50
Company ICEMS-DEM-Univ.Coimbra

	N wt.%	O wt.%	Al wt.%	Ti wt.%	Sum wt.%	N at.%	O at.%	Al at.%	Ti at.%
IPP100-1	27.86	0.92	29.22	42.84	100.84	49.44	1.43	26.91	22.22
IPP100-2	26.95	0.70	29.81	42.73	100.19	48.53	1.10	27.87	22.50
IPP100-3	29.04	0.80	28.73	42.76	101.33	50.80	1.23	26.09	21.88
IPP100-4	29.24	0.64	29.30	42.11	101.29	51.00	0.98	26.53	21.48
IPP100-5	27.38	0.72	29.20	43.22	100.52	49.07	1.12	27.16	22.65
Mean	**28.09**	**0.76**	**29.25**	**42.73**	**100.83**	**49.77**	**1.17**	**26.91**	**22.15**
Std Dev	**1.01**	**0.11**	**0.38**	**0.40**	**0.49**	**1.09**	**0.17**	**0.67**	**0.47**

	N wt.%	Al wt.%	Si wt.%	Ti wt.%	Cr wt.%	Sum wt.%	N at.%	Al at.%	Si at.%	Ti at.%	Cr at.%
IPP101-1	20.12	1.96	1.04	1.96	77.34	102.42	46.72	2.37	1.20	1.33	48.38
IPP101-2	19.02	2.11	1.07	1.88	76.54	100.62	45.49	2.62	1.27	1.31	49.31
IPP101-3	17.54	2.11	1.07	1.79	77.90	100.41	43.11	2.69	1.32	1.29	51.59
IPP101-4	20.01	1.93	0.99	1.64	77.79	102.36	46.59	2.34	1.15	1.12	48.80
IPP101-5	17.07	2.13	1.09	1.94	76.83	99.06	42.69	2.76	1.36	1.42	51.77
Mean	**18.75**	**2.05**	**1.05**	**1.84**	**77.28**	**100.97**	**44.92**	**2.56**	**1.26**	**1.29**	**49.97**
Std Dev	**1.40**	**0.09**	**0.04**	**0.13**	**0.59**	**1.42**	**1.91**	**0.19**	**0.09**	**0.11**	**1.60**

	N wt.%	O wt.%	Al wt.%	Si wt.%	Ti wt.%	Sum wt.%	N at.%	O at.%	Al at.%	Si at.%	Ti at.%
IPP103-1	22.88	0.90	9.80	4.42	60.86	98.86	46.92	1.62	10.43	4.52	36.50
IPP103-2	22.10	0.69	10.04	4.49	62.48	99.80	45.64	1.25	10.76	4.62	37.73
IPP103-3	22.18	0.67	9.89	4.42	61.98	99.14	45.99	1.21	10.65	4.57	37.58
IPP103-4	22.41	0.73	9.85	4.42	62.10	99.51	46.18	1.32	10.54	4.54	37.42
IPP103-5	22.54	0.68	9.74	4.43	61.83	99.22	46.48	1.24	10.43	4.56	37.30
Mean	**22.42**	**0.73**	**9.86**	**4.44**	**61.85**	**99.31**	**46.24**	**1.33**	**10.56**	**4.56**	**37.31**
Std Dev	**0.31**	**0.10**	**0.11**	**0.03**	**0.60**	**0.36**	**0.49**	**0.17**	**0.14**	**0.04**	**0.48**

	N wt.%	O wt.%	Al wt.%	Ti wt.%	Cr wt.%	Sum wt.%	N at.%	O at.%	Al at.%	Ti at.%	Cr at.%
IPP106-1	26.25	1.43	24.54	47.53	-	99.75	48.49	2.31	23.53	25.67	-
IPP106-2	27.72	0.69	24.78	49.58	-	102.77	49.78	1.08	23.10	26.04	-
IPP106-3	27.15	0.83	24.70	49.17	0.07	101.92	49.28	1.31	23.27	26.10	0.04
IPP106-4	25.82	0.73	25.01	50.06	0.12	101.74	47.71	1.18	23.99	27.06	0.06
IPP106-5	27.66	0.69	24.69	48.88	0.01	101.93	49.95	1.10	23.14	25.81	-
Mean	**26.92**	**0.87**	**24.74**	**49.04**	**0.04**	**101.62**	**49.04**	**1.40**	**23.41**	**26.14**	**0.02**
Std Dev	**0.85**	**0.32**	**0.17**	**0.96**	**0.05**	**1.12**	**0.94**	**0.52**	**0.37**	**0.54**	**0.03**

	B wt.%	O wt.%	Ti wt.%	Sum wt.%	B at.%	Al at.%	Ti at.%
IPP107-1	39.35	1.59	66.12	107.06	71.10	1.94	26.96
IPP107-2	39.51	1.70	66.36	107.57	71.02	2.07	26.92
Mean	**39.43**	**1.65**	**66.24**	**107.32**	**71.06**	**2.01**	**26.94**
Std Dev	**0.11**	**0.08**	**0.17**	**0.36**	**0.06**	**0.09**	**0.03**

Propriedades da matéria-prima utilizada na moldação por injecção

basell
Polyolefins

Thursday, February 26, 2004

Hostacom G3 N01 L

Units: SI

Basell Polyolefins - *Polypropylene Homopolymer*

Product Description

"Hostacom" G3 N01 L is a 30% glass coupled PP homopolymer with low flow, very high stiffness and low CLTE. Low creep under load at elevated temperatures.

Product Characteristics

Material Status	• Commercial: Active
Availability	• Australia • Pacific Rim • Africa • Asia • Latin America • Europe • Middle East
Test Standards Available	• ISO • DIN
Filler/Reinforcement	• Glass fiber reinforcement, 30 % by Weight
Features	• Homopolymer • Flow, Low • Stiffness, Good • Creep Resistance, Good
Uses	• Automotive Applications • Automotive Under the Hood
Agency Ratings	• UL 94
Appearance	• Natural Color • Colors Available
Forms	• Pellets

Properties [1]

Physical	Nominal Values (SI)	Test Method
Density	1.14 g/cm³	ISO 1183
Melt Volume-Flow Rate (MVR)		ISO 1133
(230°C/5.0 kg)	5.00 cm³/10min	
(230°C/2.16 kg)	1.00 cm³/10min	

Mechanical	Nominal Values (SI)	Test Method
Tensile Modulus (Secant)	6500 MPa	ISO 527-1, -2
Tensile Stress at Break (50 mm/min)	85.0 MPa	ISO 527-1, -2
Tensile Strain at Break (50 mm/min)	3.0 %	ISO 527-1, -2
Flexural Modulus	Secant: 5500 MPa	ISO 178
Flexural Strength	120 MPa	ISO 178

Impact	Nominal Values (SI)	Test Method
Charpy Unnotched Impact Strength		ISO 179
(-20 °C, Type 1, Edgewise)	38.0 kJ/m²	
(23 °C, Type 1, Edgewise)	40.0 kJ/m²	
Charpy Notched Impact Strength		ISO 179
(-20 °C, Type 1, Edgewise, Notch A)	7.00 kJ/m²	
(23 °C, Type 1, Edgewise, Notch A)	9.00 kJ/m²	

Hardness	Nominal Values (SI)	Test Method
Ball Indentation Hardness (H 358/30)	110 MPa	ISO 2039-1

Thermal	Nominal Values (SI)	Test Method
HDT B (0.45 MPa) Unannealed	155 °C	ISO 75B-1, -2
HDT A (1.80 MPa) Unannealed	140 °C	ISO 75A-1, -2
Vicat Softening Temperature		ISO 306
(B50 (50°C/h 50N))	130 °C	