



FCTUC FACULDADE DE CIÊNCIAS
E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE DE COIMBRA

DEPARTAMENTO DE
ENGENHARIA MECÂNICA

Estudo e Caracterização de Filmes Finos à base de Nitreto de Crómio

Dissertação apresentada para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia de
Materiais na Especialidade de Superfícies

Autor

João Daniel Rodrigues da Costa

Orientadora

Doutora Maria Teresa Freire Vieira

Júri

Presidente	Professor Doutor Bruno Trindade Professor Associado da Universidade de Coimbra Professora Doutora Teresa Vieira Professora Catedrática da Universidade de Coimbra
Vogal	Doutora Sofia Ramos Investigadora Auxiliar da Universidade de Coimbra



Coimbra, Setembro de 2011

A persistência só tem dois lados, o bom e o muito bom.

AGRADECIMENTOS

A realização deste trabalho só foi possível devido à colaboração e apoio de diversas pessoas e instituições que directa ou indirectamente contribuíram para levar este estágio até ao fim.

Assim, começo por expressar os meus sinceros agradecimentos, em primeiro lugar, à orientadora do estágio, Prof. Doutora Maria Teresa Vieira, por me ter proporcionado esta experiencia enriquecedora, quer a nível académico, quer a nível pessoal e pela sua sempre eficiente e rigorosa colaboração no esclarecimento de dúvidas.

A todas as pessoas do grupo CEMUC do Departamento de Mecânica da FCTUC pela disponibilidade de equipamentos e pelos esclarecimentos sempre que necessários.

Ao Eng.º João Paulo, director-adjunto do LED&MAT do IPN, que com os seus vastos conhecimentos, contribuiu de forma decisiva na elucidação das mais variadas questões.

À Eng.ª Ana Manaia pela disponibilidade, apoio e incentivo que me transmitiu ao longo desta etapa.

A todos os meus colegas que me acolheram no LED&MAT pelo excelente espírito de camaradagem e sobretudo pelo fantástico ambiente proporcionado durante este período. Pelos seus esclarecimentos no que diz respeito a alguns dos ensaios experimentais, agradeço em particular ao António, Néelson e Rui.

Aos amigos, que de uma forma ou de outra contribuíram ao longo dos anos para este desfecho.

Por último, resta-me agradecer à Rute pela paciência e à minha família, em particular aos meus pais, pelo seu apoio incondicional.

A todos, o meu MUITO OBRIGADO

RESUMO

Nas últimas décadas os revestimentos duros à base de Nitreto de Crómio (Cr-N) têm ganho a atenção científica devido à excelente combinação de propriedades que apresentam, como a elevada dureza, boa adesão e boa resistência ao desgaste. Exibem ainda superior resistência à oxidação e corrosão quando comparadas com outros nitretos.

Estas características fazem do Cr-N um excelente candidato na protecção de ferramentas de corte e de superfícies moldantes bem como aplicações em que a resistência ao desgaste e à oxidação/corrosão seja determinante.

Este estudo tem como objectivo a produção de revestimentos finos Cr-N por pulverização catódica reactiva recorrendo a um sistema magnetron DC não balanceado em campo fechado. As condições de deposição utilizadas na produção dos filmes finos Cr-N com e sem rotação do substrato variaram consoante o fluxo de N_2 (12,18 e 22 sccm) e a polarização do substrato (-30, -50 e -100 V).

Os filmes finos produzidos, com espessuras a variar entre 0,9 e 2,2 μm , apresentaram valores de dureza satisfatórios. A adesão dos filmes revelou-se excelente, sobretudo com a diminuição da polarização do substrato. Os valores de coeficiente de atrito mostraram variações substanciais, sendo o aumento do fluxo de azoto e da polarização do substrato benéficos na redução do mesmo.

O filme fino de Cr-N depositado sem rotação do substrato com as condições de deposição: 22 sccm de fluxo de azoto e polarização do substrato de -50 V foi o que apresentou a melhor relação entre propriedades mecânicas (dureza) e tribológicas (coeficiente de atrito).

Palavras-chave: Adesão, Nitreto de crómio (Cr-N), Pulverização catódica com magnetron DC não balanceado em campo fechado, Revestimentos duros.

ABSTRACT

In recent decades, chromium nitride hard coatings (Cr-N) have gain scientific attention due to their excellent combination of properties, such as high hardness, good adhesion and good wear resistance. They also show superior resistance to oxidation and corrosion when compared to other nitrides. These characteristics make Cr-N an excellent candidate in protection of cutting tools, molding surfaces and applications where wear and oxidation/corrosion resistance are crucial.

This study aim to produce Cr-N coatings by a closed field unbalanced DC magnetron reactive sputtering (CFUMS). The films were deposited with and without substrate rotation to a N₂ flow of 12, 18 and 22 sccm, and a bias of -30V, -50V and -100V.

The coatings produced (with 0,9 - 2,2 µm thickness) showed good hardness and good Young modulus values. On the other hand, the adhesion proved to be excellent with the bias decrease. The friction coefficient values had a beneficial changing with nitrogen flow raise and bias increase.

The Cr-N coating deposited with a 22 sccm N₂ flow and a substrate polarization of -50 V , demonstrated to have the best compromise between mechanical (hardness) and tribological (friction coefficient) properties.

Keywords Adhesion, Chromium nitride (Cr-N), Closed field unbalanced DC magnetron sputtering (CFUMS), Hard coatings.

ÍNDICE

AGRADECIMENTOS	i
RESUMO	ii
ABSTRACT	iii
ÍNDICE.....	iv
ÍNDICE DE FIGURAS	vi
ÍNDICE DE TABELAS	viii
ENQUADRAMENTO DA TESE DE MESTRADO	ix
INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO I.....	4
1. Tecnologia de Deposição Física em Fase de Vapor	5
1.1. Fundamentos da Pulverização Catódica (“ <i>Sputtering</i> ”)	6
1.1.1. Sistema Magnetron	8
1.2. Revestimentos Duros	14
1.2.1. Filmes finos à base de Nitreto de Crómio	15
1.2.2. Sistemas Ternários: Cr-N-X.....	17
1.2.3. Aplicações na Indústria dos Moldes.....	18
CAPÍTULO II.....	20
2. Técnicas Experimentais.....	21
2.1. Equipamento de Pulverização Catódica	21
2.1.1. Alvos.....	21
2.1.2. Substratos	22
2.1.3. Procedimento de Deposição	22
2.2. Técnicas de Caracterização dos Revestimentos.....	23
2.2.1. Perfilometria	24
2.2.2. Difracção de Raios X.....	24
2.2.3. Microsonda Electrónica (EPMA).....	26
2.2.4. Microscopia de Varrimento Electrónico (MEV).....	27
2.2.5. Microscopia Óptica.....	28

2.2.6. Dureza.....	29
2.2.7. Indentação Deslizante (“Scrach Test”).....	30
2.2.8. Pino-Disco	31
CAPÍTULO III	34
3. Discussão e Apresentação dos Resultados	35
3.1. Parâmetros de Deposição	35
3.2. Composição Química.....	37
3.3. Estrutura.....	39
3.4. Espessura	43
3.5. Taxa de Deposição	44
3.6. Morfologia	45
3.7. Propriedades Mecânicas	47
3.7.1. Dureza e Módulo de Elasticidade.....	47
3.7.2. Adesão	48
3.8. Propriedades Tribológicas	51
3.8.1. Coeficiente de Atrito	52
3.8.2. Coeficiente de Desgaste.....	53
CONCLUSÕES	55
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	57

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema ilustrativo do efeito do magnetirão nos electrões.....	9
Figura 2 - Esquema genérico do fenómeno de erosão do alvo (cátodo) na pulverização catódica com magnetirão.	10
Figura 3 - Representação esquemática do confinamento do plasma observado num magnetirão convencional e não balanceado (UMS) [7].	11
Figura 4 - Representação das linhas do campo magnético em campo fechado.....	12
Figura 5 - Variação da distância substrato alvo em função do rácio ião – átomo para CFMUS, MFUMS e UMS [7].	12
Figura 6 - Equipamento de pulverização catódica da Teer Coatings Lda.	21
Figura 7 - Representação esquemática da vista superior da câmara de deposição.....	23
Figura 8 - Esquema representativo da Lei de Bragg.	25
Figura 9 - Equipamento de difracção de raios X.....	26
Figura 10 - Microsonda electrónica.	27
Figura 11 - Representação esquemática do ensaio de <i>Scratch</i>	30
Figura 12 - Equipamento de indentação deslizante.	31
Figura 13 - Princípio de funcionamento do equipamento de pino-disco.....	32
Figura 14 - Equipamento protótipo de pino-disco.....	33
Figura 15 - Diagrama de equilíbrio de fases do sistema Cr-N (<i>fonte:www.sgte.org</i>).	37
Figura 16 - Composição química dos revestimentos (% at.). Os sólidos sem preenchimento indicam que houve rotação do substrato.	38
Figura 17 - Difractogramas de raio X dos filmes finos de Cr-N com a identificação das fases presentes e indicação do respectivo tamanho de grão.	40
Figura 18 - Ampliação da zona crítica do difractograma correspondente ao filme fino Cr-N-2.....	40
Figura 19 - Comparação dos difractogramas dos filmes finos correspondentes ao grupo I.	41
Figura 20 - Comparação dos difractogramas dos filmes finos correspondentes ao grupo II.	41

Figura 21 - Comparação dos difractogramas dos filmes finos correspondentes ao grupo III.	42
Figura 22 - Comparação dos difractogramas dos filmes finos: a) Cr-N-4 e Cr-N-6; b) Cr-N-5 e Cr-N-7.....	42
Figura 23 - Taxa de deposição na produção dos revestimentos.	44
Figura 24 - Representação esquemática do modelo de Thornton [65]. Fotografias obtidas por SEM em corte, relativas ao filme Cr-N-4 - a) x20000; b) x15000.....	46
Figura 25 - Representação esquemática dos modos de falha por indentação deslizante em função da dureza do substrato e do revestimento [619].....	48
Figura 26 - Micrografias dos ensaios de <i>Scratch</i> dos filmes finos Cr-N-1, Cr-N-2, Cr-N-3 e Cr-N-6.....	50
Figura 27 - Micrografia do ensaio de <i>Scratch</i> do filme fino Cr-N-2.....	50
Figura 28 - Gráfico dos valores de coeficiente de atrito em função do número de ciclos ..	52
Figura 29 – Micrografia da pista de desgaste do filme fino Cr-N-3.	54

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Referências bibliográficas de estudos realizados com recurso a diferentes configurações dos sistema magnetron	7
Tabela 2 - Técnicas experimentais e respectivas propriedades analisadas.....	23
Tabela 3 - Condições de limpeza e de deposição dos filmes Cr-N.	35
Tabela 4 - Tabela comparativa dos filmes finos Cr-N em função do fluxo de azoto, polarização e rotação do substrato.....	36
Tabela 5 - Tabela comparativa da espessura (μm) em função do fluxo de azoto, polarização e rotação do substrato.	44
Tabela 6 - Tabela comparativa dos valores de dureza (GPa) e do módulo de elasticidade (GPa) em função do fluxo de azoto, polarização e rotação do substrato.....	47
Tabela 7 - Tabela comparativa dos valores de carga crítica L_{c1}/ L_{c2} (N) em função do fluxo de azoto, polarização e rotação do substrato.....	50
Tabela 8 - Propriedades mecânicas em função dos valores de espessura e do tamanho de grão.	51
Tabela 9 - Condições de ensaio da técnica de deslizamento unidireccional.	52
Tabela 10 - Tabela comparativa dos valores médios de coeficiente de atrito em função do fluxo de azoto, polarização e rotação do substrato.....	53
Tabela 11 - Tabela comparativa dos valores médios de coeficiente de desgaste ($\text{m}^3 /(\text{N.m})$) em função do fluxo de azoto, polarização e rotação do substrato.	54

ENQUADRAMENTO DA TESE DE MESTRADO

Estágio

O presente trabalho enquadra-se no seguimento do estágio curricular, com a duração de 9 meses, realizado no Laboratório de Ensaaios, Desgaste e Materiais (LED&MAT), do Instituto Pedro Nunes (IPN) em Coimbra.

O estágio, cujo tema incide sobre um Projecto de Investigação, decorreu em duas fases distintas e definidas pela Entidade proponente:

Fase 1- Avaliação do estado da arte;

Fase 2- Desenvolvimento experimental.

Na primeira fase e de modo a avaliar o estado de arte da respectiva área de aplicação, para além do trabalho de pesquisa bibliográfica, foi desenvolvida uma nova metodologia de avaliação de patentes, com pesquisa assistida por uma base de dados. Este método permite de um modo relativamente simples, direccionar o curso de uma investigação sem que esta interfira a nível da propriedade intelectual com outras investigações existentes. De referir ainda, que este método foi implementado com sucesso e aplicado a outros projectos a decorrer na instituição.

Nos últimos dois trimestres, correspondentes à segunda fase do estágio, foram desenvolvidos procedimentos experimentais dando seguimento ao tema proposto para a execução da Tese de Mestrado. O trabalho a seguir exposto é resultante dessa segunda etapa, permitindo assim, a obtenção do grau de mestre no curso de Engenharia de Materiais pela Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra.

Tema Proposto: Abordagem Inicial

O tema desenvolvido neste trabalho foi, à semelhança da fase inicial do estágio, inserido num projecto já existente do LED&MAT que contou com a participação de outras entidades ligadas à indústria dos moldes e que têm como objectivo o desenvolvimento de filmes finos para este sector. Os procedimentos e resultados a seguir apresentados são

portanto, parte da investigação global desenvolvida. Daí ser importante realçar, que os objectivos desta tese tenham sido limitados no que diz respeito à definição e controlo das condições experimentais utilizadas, no sentido de que foi necessário continuar as linhas principais e sugeridas pelo projecto em questão. Foi igualmente definido que não seria relevante na execução deste estudo, qualquer referência ao projecto citado. No entanto, é descrito o porquê da importância deste tipo de revestimentos em aplicações industriais, nomeadamente na indústria dos moldes.

Instituto Pedro Nunes

Criado em 1991 por iniciativa da Universidade de Coimbra, o Instituto Pedro Nunes (IPN) - Associação para a Inovação e Desenvolvimento em Ciência e Tecnologia - é uma instituição de direito privado, de utilidade pública, sem fins lucrativos.

Dispõe de infra-estruturas tecnológicas próprias constituído por seis Laboratórios de Desenvolvimento Tecnológico, para além de aceder a uma rede de investigadores do Sistema Científico e Tecnológico, em particular da Universidade de Coimbra, nomeadamente através da sua Faculdade de Ciências e Tecnologia.¹

Laboratório de Ensaios, Desgaste e Materiais (LED&MAT)

O LED&MAT é uma estrutura destinada à prestação de serviços na área da simulação, medição e caracterização dos processos de desgaste. Paralelamente participa em projectos nacionais e europeus de I&DT na área dos materiais, particularmente no estudo das suas propriedades tribológicas². O laboratório é constituído por diferentes unidades científicas, entre as quais se encontram a Unidade de Modificação de Superfícies (UMS) e a Unidade de Caracterização Estrutural e Tribológica de Materiais.

^{1,2} Retirado do site www.ipn.pt

INTRODUÇÃO

O desenvolvimento e aplicação de processos tecnológicos adequados, combinado com a escolha correcta dos materiais, têm sido nos últimos anos o principal desafio da indústria ligada aos tratamentos de superfície. A dificuldade em compreender e precisar as condições em que determinada parte opera e a grande variedade de materiais existente, torna a escolha do tratamento superficial apropriado uma tarefa bastante delicada. Esta selecção é ainda dificultada pelo constante desenvolvimento e optimização de novas tecnologias, estimando-se haver no global mais de mil processos diferentes, incluindo os de tratamento de superfícies, que têm ganho cada vez mais relevo como parte integral do actual panorama tecnológico.

Desses, é científico e industrialmente reconhecido, que a produção de filmes finos por Deposição Física em Fase de Vapor, PVD³ é das tecnologias que mais interesse tem despertado nas últimas décadas, designadamente a técnica de pulverização catódica (*sputtering*), apresentando vantagens como o aumento de vida útil das peças, a diminuição de custos de manutenção e paragens de máquina, a diminuição/eliminação da lubrificação, ganhos de produtividade e melhores acabamentos superficiais. Estas características, tornam a tecnologia desejável a um vasto leque de aplicações, desde para fins decorativos às indústrias aeroespacial, automóvel, electrónica, saúde, alimentar, entre outras. Contudo, um denominador comum a áreas tão distintas reside na indústria responsável pelo processo de fabrico de algumas das respectivas peças, componentes ou produtos. A indústria dos moldes.

Estes englobam não só o desenvolvimento dos próprios moldes, mas também de ferramentas necessárias para o seu fabrico. O potencial de aplicação da referida técnica de PVD bem como de outras tecnologias de tratamento de superfícies, já é consideravelmente conhecido e usado em grande escala por esta indústria. Nesta perspectiva, um dos principais desafios tem sido desenvolver revestimentos finos que permitam cumprir condições como: atenuar a rugosidade superficial das superfícies que sofreram a influência

³ Do inglês *Physical Vapor Deposition*

de processos substractivos, nomeadamente por maquinagem a alta velocidade (HSM⁴), não alterar a tolerância dimensional da moldação, resistir às condições de injeção – temperatura, pressão, aditivos e gases reactivos e igualar o tempo de vida à do molde.

Um tipo de revestimentos denominados por revestimentos duros tem sido objecto de estudo aprofundado, apresentando-se como solução viável na optimização da rentabilidade do uso de ferramentas a elevadas temperaturas, garantindo consequentemente, um aumento do desempenho dos moldes. Por outro lado, o actual estado de arte revela uma contínua procura por melhores e mais fiáveis resultados na projecção dos moldes, de forma a satisfazer as necessidades cada vez mais exigentes do mercado e desempenhar eficazmente a função pretendida. Assim, a selecção de revestimentos duros aplicados na superfície dos moldes, são escolhidos com extrema precaução e testados meticulosamente, dependendo em larga medida, do desempenho que determinados elementos possam ter em superfícies especificamente concebidas para resistir aos efeitos da temperatura, do desgaste e da corrosão originados pelo processo de injeção. Simultaneamente, é necessário garantir uma boa qualidade superficial e propriedades tribológicas satisfatórias de acordo não só com os materiais a injectar, mas também com a geometria do componente ou do(s) seu(s) detalhe(s).

Actualmente, os carbonetos, os nitretos e os denominados de DLC's⁵ estão entre os materiais mais utilizados para essa finalidade, apresentando elevada dureza e elevada inércia química, propriedades que conferem baixo coeficiente de atrito, bem como elevada resistência ao desgaste e à corrosão.

Revestimentos dessa natureza têm uma área de aplicação muito para além da indústria dos moldes, podendo ser utilizado para os mais diversos fins. Desde a sua aplicação no dia-a-dia como facas ou componentes decorativos, na biomédica, no ramo electrónico, automóvel, entre outros. De modo a satisfazer as diferentes solicitações em áreas tão distintas é preciso privilegiar, também, diferentes propriedades dependendo, então, do objectivo pretendido.

Para que isso aconteça, é necessário ter em conta vários factores na produção de filmes finos com tais características, nomeadamente no que diz respeito ao controlo e

⁴ Do inglês *High Speed Machining*

⁵ Do inglês *Diamond Like Carbon*

monitorização dos parâmetros da técnica de pulverização catódica, bem como as diferentes configurações que esta pode tomar. O recurso a um sistema magnetron não balanceado em campo fechado é um dos exemplos de sucesso no aumento de rendimento do processo de deposição e na conseqüente melhoria da qualidade dos revestimentos finos.

Na execução deste trabalho, a técnica referida foi utilizada na produção de filmes finos à base de Nitreto de Crómio (Cr-N).

Objectivos

Os objectivos do trabalho a seguir apresentado assentam nos seguintes pressupostos:

- Perceber de que modo os diferentes parâmetros de deposição influenciam o desenvolvimento dos filmes finos Cr-N a nível estrutural e morfológico, nomeadamente com a variação do fluxo de azoto, da polarização e rotação do substrato
- Estudar o comportamento mecânico e tribológico de filmes finos Cr-N;
- Compreender em que medida a produção de filmes finos à base Nitreto de Crómio por pulverização catódica com recurso a um sistema magnetron não balanceado em campo fechado pode ser uma mais-valia na optimização de componentes e/ou peças tendo em vista as mais diversas aplicações, em particular na indústria do moldes.

Após o enquadramento da tese de mestrado e a introdução, este trabalho compreende três capítulos e uma conclusão.

Capítulo I: Estado de arte da técnica de pulverização catódica com magnetron não balanceado em campo fechado e dos revestimentos duros à base de nitreto de crómio;

Capítulo II: Descrição das técnicas experimentais utilizadas na produção e caracterização de filmes finos Cr-N;

Capítulo III: Apresentação e discussão de resultados.

Por último, são enunciadas as principais conclusões do trabalho.

CAPÍTULO I

Neste capítulo é feita uma descrição do actual estado de arte relativamente a:

- i) Tecnologia de deposição física em fase de vapor: Pulverização catódica com fonte magnetron não balanceado em campo fechado;
- ii) Revestimentos duros: Filmes finos à base de nitreto de crómio.

1. Tecnologia de Deposição Física em Fase de Vapor

As últimas décadas têm sido bastantes proveitosas no que diz respeito ao desenvolvimento e aperfeiçoamento de novas técnicas para tratamentos superficiais, no sentido de melhorar o desempenho dos materiais quando sujeitos a diferentes solicitações mecânicas e químicas. Estas melhorias têm permitido uma contínua e eficaz optimização nas mais variadas áreas científico/tecnológicas.

Os tratamentos de superfícies, nomeadamente os revestimentos, definem-se como um conjunto de processos e métodos físico-químicos aplicados a peças metálicas e não-metálicas, destinado a conferir-lhes propriedades superficiais específicas adequadas a uma estabelecida função, tais como: durabilidade, resistência mecânica, protecção e aspecto estético. Assim, as propriedades de uma camada superficial dependem não só da sua composição química, mas também das suas características físicas (estrutura e morfologia) e da sua espessura, as quais são determinadas pelo processo utilizado na obtenção da camada.

Actualmente existe uma panóplia de tratamentos de superfície, dependendo do material e aplicação, que podem actuar na aplicação de modificações da superfície com ou sem presença de revestimento. No presente estudo, a aplicação e as propriedades pretendidas, obriga a tratamento superficial que terá de recorrer à presença de um revestimento com elevada adesão e excelentes propriedades mecânicas e químicas, em que o material a depositar se faz por via física sem aquecimento significativo do substrato, passível de não induzir alterações estruturais no substrato [1]. Os revestimentos produzidos por estes métodos não ultrapassam os 10 μm de espessura e designam-se por revestimentos finos [2].

As técnicas de deposição física em fase de vapor, como a evaporação e a pulverização catódica, usualmente conhecida por “sputtering”, são as mais relevantes para a deposição de filmes finos para as desejadas aplicações. Assim, a pulverização catódica foi a tecnologia de eleição para o presente estudo.

De acordo com o relatório técnico *Physical Vapor Deposition : Global Markets* da *BCC Research*, a indústria de PVD em 2007, movimentava cerca de 9 milhares de milhão de dólares a nível mundial, aumentando para 9,9 milhares de milhão em 2008. As expectativas são que em 2013 atinja os 16,7 milhares de milhão. Dos vários segmentos

deste mercado, as aplicações para equipamentos de PVD representam a maior fatia, estimando-se haver um aumento de 7,1 milhares de milhão de dólares para 11,9 milhares de milhão em 2013. Os materiais a depositar ou alvos, e os respectivos constituintes são o segundo segmento mais rentável, em que se prevê que atinja os 2,7 milhares de milhão de dólares em 2013. Outro segmento a ter em conta, são os serviços prestados pela indústria, que deverão representar cerca de 20% do valor global igualmente em 2013 [3].

As deposições em fase de vapor compreendem basicamente três fases [2]: criação das espécies gasosas, transporte das espécies até ao substrato e condensação na superfície do substrato para a formação do revestimento. No entanto, é a pulverização catódica a técnica mais versátil, pois permite produzir revestimentos desde extremamente finos (nanométricos) até alguns micrómetros, podendo utilizar uma enorme variedade de materiais, quaisquer que sejam os seus pontos de fusão, e poderem ser aplicados sobre uma elevada gama de substratos sem aquecimento. Na verdade, entre as principais vantagens desta técnica de deposição de revestimentos, são de realçar a:

- elevada adesão – os adátomos apresentam elevada energia cinética;
- estequiometria – facilidade em conseguir compostos com estequiometrias variáveis;
- flexibilidade – adaptação a diferentes situações, quer na produção em grande escala quer aplicações configurações geométricas mais complexas;
- reprodutibilidade – permite depositar revestimentos sempre com as mesmas características, devido à capacidade de controlo dos vários parâmetros durante todo o processo, tais como: a pressão de deposição; as pressões parciais dos gases; a densidade de potência nos alvos; a temperatura e a polarização do substrato.

1.1. Fundamentos da Pulverização Catódica (“*Sputtering*”)

A obtenção de um revestimento por pulverização catódica consiste no seguinte: quando se estabelece uma descarga eléctrica entre dois eléctrodos colocados no interior de uma câmara sob atmosfera rarefeita deposita-se sobre o ânodo (substrato) uma fina camada do material constituinte do cátodo (alvo). As espécies gasosas introduzidas na câmara são por uma diferença de potencial, induzindo de seguida uma descarga luminescente ou

plasma. O material de revestimento é retirado da superfície sólida, designado por alvo, devido à troca de momento associado ao bombardeamento da superfície de partículas altamente energéticas. Os átomos são depositados sobre o material a revestir, denominado de substrato, formando um filme fino. O gás normalmente usado na ionização é o Árgon, devido à sua disponibilidade no mercado, baixo custo e peso atómico, garantindo uma taxa de pulverização adequada para quase todos os elementos químicos.

Os principais inconvenientes do processo estão relacionados por um lado com a impossibilidade de revestir geometrias, onde é evidente o efeito de sombra, ou seja quando a superfície a revestir não é “visível” pelos adátomos. Por outro, à sua limitação no que diz respeito às taxas de deposição, que dependendo do limiar de pulverização catódica dos elementos a ejectar, podem assumir valores muito baixos, e na possível incorporação de gases inertes e reactivos nos filmes. Nas últimas décadas, tem sido frequente a procura de soluções que possam otimizar o rendimento deste processo, nomeadamente aumentando a diferença de potencial para uma maior taxa de ionização das espécies a depositar e consequentemente maiores taxas de deposição. Todavia, este aumento contrapõe-se com uma perda crescente de partículas ejectadas, reduzindo assim, a taxa de deposição dos revestimentos. A técnica de pulverização catódica tem vindo, portanto, ao longo dos anos a assumir diversas variantes de modo a reduzir ao máximo a perda de rendimento. A Tabela 1 pretende compilar alguma da literatura relativo à produção de filmes finos, recorrendo às diferentes configurações desta técnica de deposição.

Tabela 1 - Referências bibliográficas de estudos realizados com recurso a diferentes configurações do sistema magnetron.

	DC	RF	Campo Fechado (DC)
Convencional	[31,32,36,41]	[29,38,40,43,48]	-
Não Balanceado	[35,46]	-	[12,27,39]
Outras configurações			
HPIMS⁶		[14-15]	
PMS⁷		[10-13,33-34]	

⁶ Do inglês *High Power Impulse Magnetron Sputtering*

⁷ Do inglês *Pulsed Magnetron Sputtering*

No presente trabalho, os filmes finos foram produzidos pela técnica de pulverização catódica reactiva com recurso a um sistema de magnetron em corrente contínua, não balanceado em campo fechado. A seguir é descrito o princípio geral de funcionamento desta técnica, com particular incidência na configuração magnética utilizada, bem como as suas vantagens e inconvenientes para a produção de revestimentos finos.

Actualmente o processo de pulverização catódica com magnetron, pode utilizar como fonte de potência diferentes configurações, das quais se destacam a rádio frequência para alvos não condutores, e a corrente contínua para alvos condutores, designados respectivamente por fontes RF e DC. Neste estudo, que recorreu à pulverização reactiva ou seja, o alvo é o metal constituinte do composto, que é um nitreto, em que o elemento não metálico integra a atmosfera da câmara de deposição, foi aplicada uma corrente contínua, que tem como vantagens permitir ter maior eficiência na deposição de filmes com excelente qualidade, é por isso o mais requisitado para fins industriais e produção em grande escala, em particular no revestimento de componentes para a indústria de moldes e ferramentas especiais [4]. Para a produção dos revestimentos de Cr-N, objectivo do presente estudo, utilizou-se o azoto como gás reactivo.

1.1.1. Sistema Magnetron

Um dos modos de superar as dificuldades que a técnica de pulverização catódica apresenta consiste em conseguir uma maior taxa de ionização na câmara de deposição e garantir mais elevadas correntes iónicas. Neste sentido, a aplicação de triodos foi inovadora, já que é um processo que opera com pressões muito baixas, conduzindo a uma menor incorporação de gases nos filmes e uma maior densidade do revestimento. Contudo, é um processo bastante complexo e com custos de aquisição e manutenção elevados. Surgiu assim, a necessidade de desenvolver um método que produzisse taxas superiores de deposição e que ao mesmo tempo fosse rentável, isto é, que permitisse ser aplicado a nível industrial. O sistema de pulverização catódica recorrendo a uma fonte magnetron foi a solução. As baixas taxas de deposição, devido à baixa eficiência da ionização do plasma, e a elevada temperatura do substrato foram as limitações superadas [5].

A ideia de usar um campo magnético para aumentar a ionização foi sugerida e posta em prática em 1940 por Penning, mas só na década de 70 é que se desenvolveu a pulverização catódica em magnetrão como uma técnica de pulverização [6].

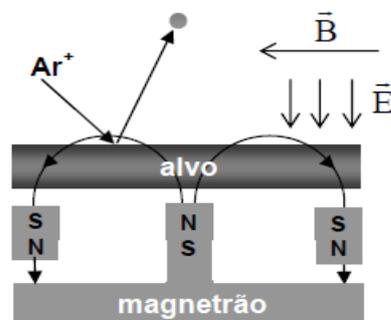


Figura 1 - Esquema ilustrativo do efeito do magnetrão nos electrões.

Os magnetrões ao criarem um campo magnético paralelo à superfície do alvo, obrigam os electrões secundários a permanecerem na sua vizinhança e a percorrerem as linhas de campo numa trajetória helicoidal aumentando assim, substancialmente a probabilidade de ionização e de colisão entre electrão – átomo (Figura 1). O aumento do rendimento de ionização junto aos magnetrões resulta num plasma mais denso na região do alvo. Este, por sua vez, conduz a um aumento do bombardeamento iónico do alvo, conduzindo a taxas de deposição mais elevadas. A elevada eficiência de ionização com recurso a um magnetrão permite, ao contrário da pulverização catódica pelo modo convencional, que o plasma seja mantido a baixas pressões de trabalho (tipicamente 10^{-1} Pa comparadas com 1 Pa) e com baixas tensões aplicadas ao alvo (-500 V comparadas com -2 a -3 kV) [7].

A pulverização catódica com magnetrão apresenta no entanto um inconveniente, a reduzida utilização do material do alvo. Este fenómeno é causado pela interacção quer do campo magnético quer do campo eléctrico, fazendo com que a região onde o plasma se concentre seja apenas uma pequena parcela da área total da superfície do alvo. Esta concentração conduz à formação de “pistas” de erosão, visto que é pulverizado mais material neste local do que em qualquer outra parte da superfície do alvo, originando um desgaste muito superior nesta zona (Figura 2) Assim tipicamente, no magnetrão convencional prevê-se que apenas 25-30% do material total do alvo seja pulverizado [8].

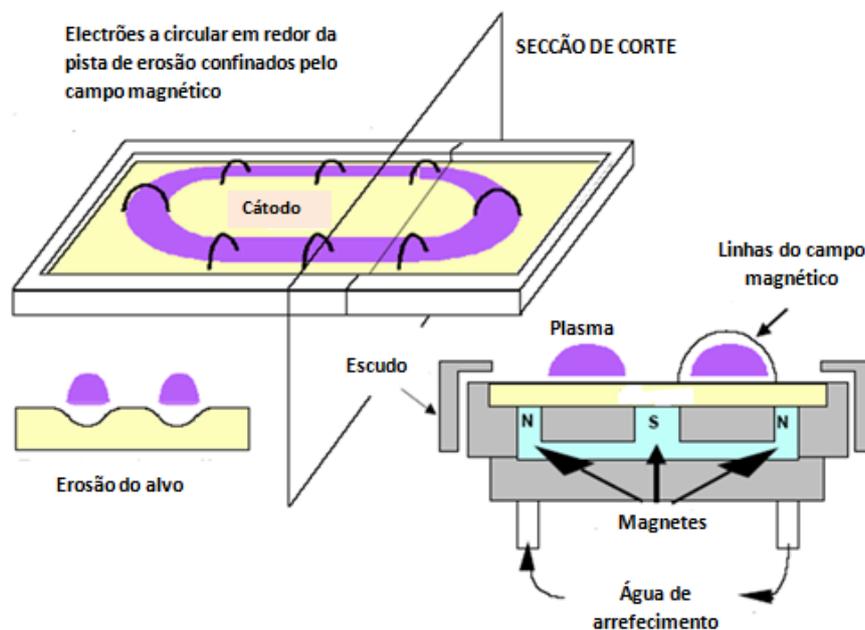


Figura 2 - Esquema genérico do fenómeno de erosão do alvo (cátodo) na pulverização catódica com magnetron.

Na pulverização catódica com fonte magnetron, existem diferentes formas de ajustar os ímãs de modo a maximizar o rendimento da deposição.

a) Não balanceado

O processo de pulverização promovido por uma fonte magnetron convencional distingue-se da não balanceada (UMS⁸) pelo “confinamento” do plasma (Figura 3). Windows e Savides avaliaram a importância quando variavam sistematicamente a configuração magnética do magnetron convencional [9]. Eles vieram a demonstrar que podem ser geradas densidades de corrente iónica no substrato superiores a 5 mA/ (cm²) usando um magnetron não balanceado, isto é, assimétrico. Além disso, no processo convencional o plasma é fortemente confinado à região do alvo tornando-se extremamente denso (cerca de 60 mm em frente ao alvo). Os substratos colocados fora dessa região estão numa zona de insuficiente bombardeamento por iões, dificultando a densificação do revestimento.

⁸ Do inglês *Unbalanced Magnetron Sputtering*

No processo com fonte magnetrão não balanceado coloca-se outro anel de magnetes e alguns electrões do plasma não são confinados em largura no alvo, mas são capazes de seguir as linhas de campo magnético e de se dirigirem até ao substrato onde ocorre o bombardeamento de iões [7], podendo-se extrair do plasma correntes iónicas bastante elevadas.

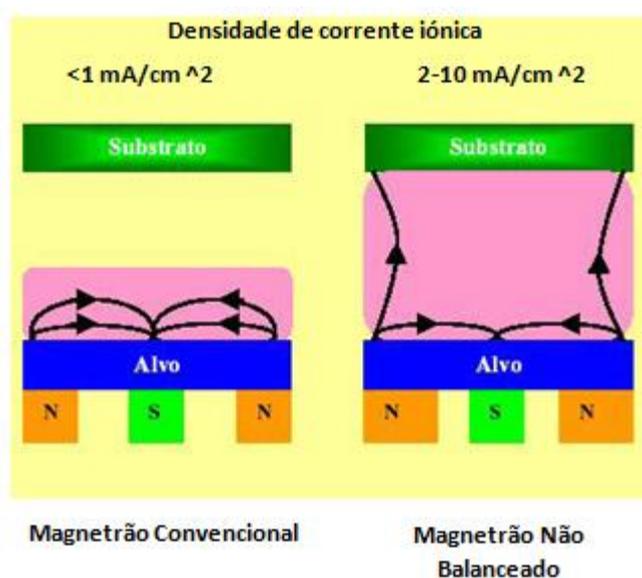


Figura 3 - Representação esquemática do confinamento do plasma observado num magnetrão convencional e não balanceado (UMS) [7].

A deposição de revestimentos uniformes de componentes complexos com recurso a um único alvo de pulverização com fonte magnetrão não balanceada pode ser difícil, daí se ter optado por um sistema com múltiplos alvos. A instalação de dois magnetrões não balanceados opostos um ao outro, permite que a matriz magnética possa ter duas configurações, uma em que os magnetes assumem polaridades opostas (campo fechado - CFUMS⁹) ou terem a mesma polaridade (espelho - MFUMS¹⁰).

b) Campo fechado

Na configuração em espelho, as linhas do campo magnético são direccionadas para as paredes da câmara, resultando este facto numa maior perda de electrões e consequentemente num plasma com menor densidade na região do substrato. Por outro

⁹ Do inglês *Closed Field Unbalanced Magnetron Sputtering*

¹⁰ Do inglês *Mirrored Field Unbalanced Magnetron Sputtering*

lado, se as linhas do campo magnético forem unidas entre os magnetrons, forma uma “armadilha” para os electrões no plasma (Figura 4).

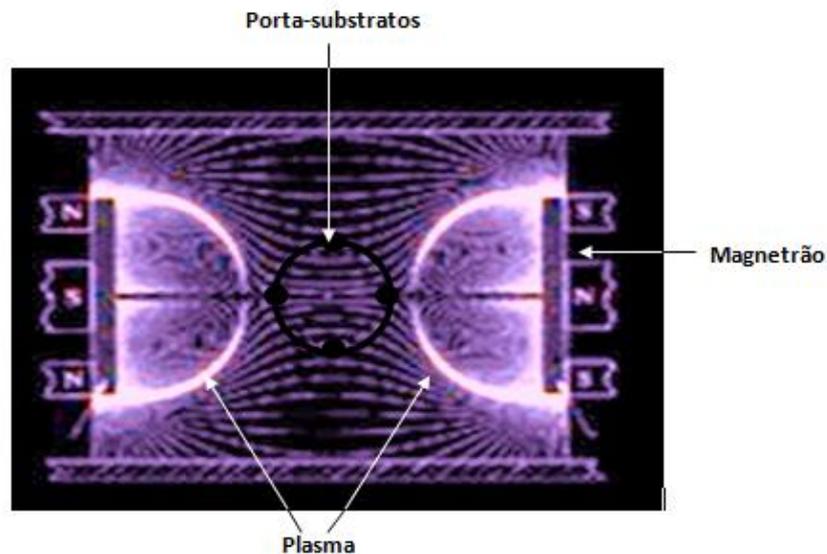


Figura 4 - Representação das linhas do campo magnético em campo fechado.

Esta configuração em campo fechado mantém o plasma denso na região do substrato, uma vez que poucos electrões são perdidos nas paredes da câmara. Assim, durante o processo de deposição é possível atingir altos níveis de bombardeamento, com uma taxa de iões por átomo 2-3 vezes maior que o obtido nas configurações anteriores referidas, como se pode observar pela Figura 5 [7].

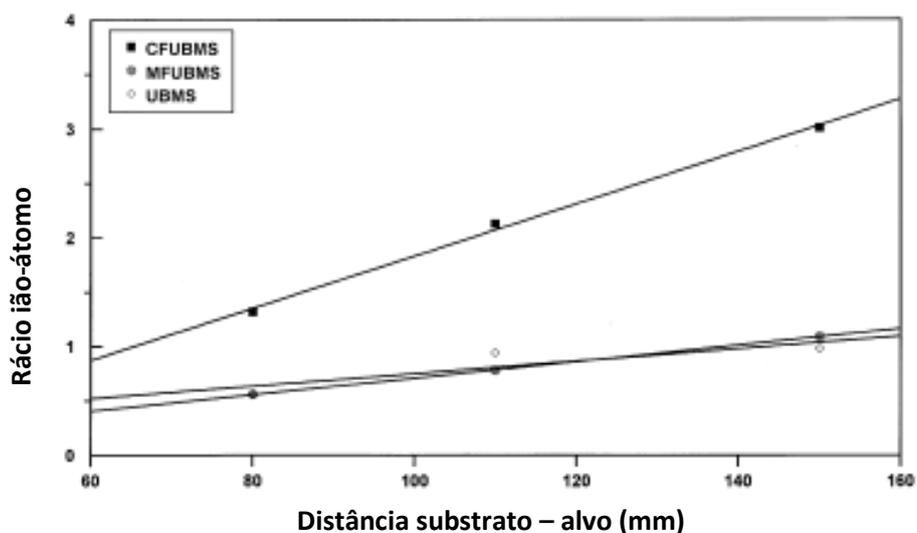


Figura 5 - Variação da distância substrato alvo em função do rácio ião – átomo para CFMUS, MFUMS e UMS [7].

c) Outras configurações

Estudos revelam que o sistema magnetron pode apresentar diversas configurações, conforme referido anteriormente e apresentando na Tabela 1. Destas, destacam-se a técnica de pulverização catódica com magnetron em modo pulsado (PMS) e a técnica designada por HPIMS.

A PMS tem sido objecto de vários estudos, sobretudo na produção de materiais não condutores. Em comparação com o modo DC, a densidade do plasma apresenta valores bastante superiores, devido ao aumento do fluxo de iões com elevada energia de distribuição.

A técnica HPIMS tem sido aplicada a um vasto leque de aplicações. A elevada ionização da fonte de alimentação por acção de uma elevada potência de pulso em modo DC magnetron, permite não só a estabilidade do processo, mas também pulso curto de alta energia no cátodo e no plasma. Os pulsos de corrente são superiores a 500A e a tensão de 1kV é de curta duração e de baixa frequência, para manter a potência de saída média baixa até a faixa de kW. No entanto a potência no pico do pulso pode ser até da ordem de MW, fazendo com que a densidade do plasma durante os pulsos seja extremamente elevada. Por conseguinte, a fracção de ionização é superior em relação ao magnetron DC convencional, permitindo um controle fino da espécie pulverizada durante a deposição.

A utilização da tecnologia de pulverização catódica, em particular a reactiva, é bastante usada para uma ampla variedade de substratos, sendo por isso muito requisitada a nível industrial. Elevadas taxas de deposição são necessárias de modo a cumprir de forma eficiente a demanda, sendo crucial haver um apertado controlo de todo o sistema. Contudo, durante o processo de deposição e na própria caracterização dos filmes finos, é comum negligenciar factores que poderão vir a desempenhar um papel tão ou mais importante que os parâmetros convencionais nas propriedades finais dos revestimentos. Entre esses factores, destacam-se: o sistema de entrada do fluxo de gás [16]; rotação do substrato [17-18]; distância alvo-substrato [7,19]; posicionamento dos escudos protectores dos alvos designados de “shutters” [16] e a manutenção do equipamento, nomeadamente a limpeza e substituição de componentes.

É de esperar que a técnica de pulverização catódica continue a sua escalada mundial a nível dos tratamentos de superfície, no sentido de se tornar a tecnologia de referência. Todos os anos são divulgados centenas de novos estudos que garantem uma maior produtividade e reprodutibilidade de resultados. A contínua demonstração das vantagens deste processo permite assim, que novos projectos e aperfeiçoamento de projectos anteriores contemplem a utilização de superfícies revestidas por PVD como solução para muitos dos problemas existentes. Por exemplo, um desses problemas está relacionado com a indústria dos moldes, nomeadamente a nível das propriedades de desgaste, sendo das principais causas na curta “vida” dos moldes. A modificação das suas superfícies, em particular a utilização de revestimentos duros, tornou-se um procedimento comum com vista a resolver grande parte desses problemas.

Assim, em seguida é apresentado o estado da arte nessa área, nomeadamente a nível do comportamento estrutural, mecânico e tribológico de revestimentos duros à base de Nitreto de Crómio.

1.2. Revestimentos Duros

A deposição de revestimentos duros na superfície dos materiais, pelas técnicas de PVD, em particular os nitretos de metais de transição, como Cr-N, Ti-Al-N, Ti-N, Zr-N tem vindo a ser intensamente desenvolvidas no sentido de otimizar as propriedades em serviço de componentes estruturais e funcionais. Os materiais acima mencionados não podem ser usados por si só, devido à sua susceptibilidade à fractura, mas quando depositados na forma de filmes finos perdem a fragilidade, conformam-se à tenacidade do substrato e promovem uma melhoria das propriedades mecânicas, permitindo assim, aumentar o tempo de vida dos componentes que são revestidos [20], melhorando não só a resistência ao desgaste, mas também a resistência química em ambientes agressivos [21-22]. Além de duros, apresentam no geral, um baixo coeficiente de atrito, boa adesão e elevada condutividade eléctrica e térmica [23-25].

1.2.1. Filmes finos à base de Nitreto de Crómio

O nitreto de crómio tem uma importância tecnológica considerável devido ao baixo custo do crómio e do azoto e porque se podem formar ligações entre os dois elementos, apesar da afinidade do N com o Cr ser mais baixa do que com o Ti. É um composto intersticial, onde os átomos de azoto ocupam os interstícios octaédricos. Apresenta uma cor cinzento-escura e é insolúvel em água. A temperatura de fusão do Cr-N é de 2043 K (1770°C), a densidade de 5900 Kg/m³ e apresenta um coeficiente de expansão térmica de $10,3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

As propriedades tribológicas, nomeadamente a resistência ao desgaste, dependem não só da composição química do revestimento como também da sua resistência à oxidação e corrosão [26]. Nesse sentido, uma das grandes vantagens dos revestimentos à base de Cr-N relaciona-se com a sua excelente resistência à corrosão e oxidação, nomeadamente em comparação com TiN [27]. O Cr-N pode trabalhar em aplicações industriais inclusive a temperaturas superiores a 750 °C, mantendo uma boa resistência a oxidação [28]. Os óxidos de crómio são produzidos não só durante o processo de deposição, mas também podem ser resultado da decomposição e oxidação dos nitretos à temperatura ambiente. A reactividade da superfície do revestimento antecipa a reacção de oxidação. No entanto, a baixas temperaturas a cinética de oxidação é lenta devido à baixa difusão dos iões de crómio através da camada de óxido [29]. Ao contrário do que ocorre no TiN e ZrN, nos revestimentos de Cr-N quando se aplicam potenciais de polarização mais positivos ($> 0,9\text{V}$), o azoto não fica retido na camada de óxido formada previamente, diminuindo assim a sua espessura em relação às camadas formadas no TiN e ZrN [30].

Propriedades como a dureza e o módulo de elasticidade estão directamente relacionados com factores estruturais e morfológicos dos filmes depositados, tais como: o tamanho de grão, os defeitos, a densidade do filme e a rugosidade superficial. O baixo teor de defeitos e a reduzida rugosidade superficial aumentam a densidade do revestimento que por sua vez conduz normalmente um aumento da dureza e do módulo de elasticidade [31]. Além disso, é possível também com posteriores tratamentos térmicos melhorar estas propriedades [32].

Como referido anteriormente, as condições de deposição influenciam as características dos filmes depositados, nomeadamente em termos de textura/orientação

preferencial, dureza, adesão e morfologia. Por exemplo, em deposições assistidas por corrente pulsada, o tamanho de grão decresce com o aumento da frequência e do valor absoluto polarização do substrato, influenciando características como a dureza, o módulo de elasticidade e a adesão. J.W Lee et al. [33], para um sistema de deposição do mesmo tipo, sugerem que as condições de deposição como uma polarização do substrato inferior a -408 V, e uma frequência pulsada entre 2 e 20 kHz podem dar origem a uma orientação preferencial para a fase CrN segundo o plano (200), e conseguir atingir valores satisfatórios de dureza e de adesão. Em contrapartida, para um potencial de polarização a -200 V, a orientação segundo o plano (220) torna-se dominante para valores mais elevados de frequência e de corrente de polarização, apresentando piores propriedades [34].

Um factor decisivo na qualidade dos revestimentos de Cr-N tem a ver com o teor de azoto introduzido no revestimento durante a deposição, não só pela quantidade, mas também pelo sistema utilizado na injeção do gás. A introdução de uma maior quantidade de azoto durante a deposição, é um exemplo dos benefícios que o tipo de método de injeção de gás utilizado no processo de deposição tem na formação de fases nitruradas, promovendo a homogeneidade do revestimento e por conseguinte um melhor desempenho [35].

O fluxo de azoto na produção de nitreto de crómio por pulverização catódica reactiva em magnetrão, mantendo as outras condições de deposição constantes, pode fazer conduzir à formação de fases tais como: Cr, Cr + Cr₂N, Cr₂N + CrN e CrN. Modelos para a formação de fases e estrutura com base em outros parâmetros para além do fluxo de gases são por vezes propostos, como o sugerido por Y. Shi et al [36] ou por L. Chekour et al. [37]. Por exemplo, o aumento da pressão parcial de azoto, produz variações a nível fásico, alterando a fase de Cr₂N (hcp) para uma fase CrN (cfc), ou seja, a alteração dá-se no sentido Cr-Cr₂N-CrN. Quando a fase Cr₂N é dominante a dureza pode atingir um máximo relativo de 42,2 GPa. No entanto, estudos revelam que a fase CrN pode atingir valores de 44,9 GPa para teores elevados de azoto, devido às elevadas tensões residuais compressivas causadas pela inserção de átomos de azoto na estrutura de Cr-N, que se reflecte em desvios para os menores ângulos dos picos difractados [38]. Quando o bombardeamento iónico aplicado é reduzido, a estrutura cfc da fase CrN tende a apresentar uma orientação preferencial segundo o plano (111) diminuindo as tensões presentes. Aumentando o

bombardeamento, surgem orientações segundo o plano (200), no entanto, o plano (111) ainda é o dominante [39-40].

A temperatura do substrato é outro parâmetro a ter em consideração, pois promove variações nas propriedades do revestimento por alteração da morfologia do revestimento, de acordo com o modelo de Thornton [41]. Segundo T. Elangovan et al. [42] a temperatura ótima de processamento é de 773K com um fluxo de azoto de 10 sscm. O aumento de azoto reduz a taxa de deposição e o tamanho das cristalites, enquanto o aumento da temperatura do substrato promove a orientação preferencial segundo o plano (111) a 673K, e acima desse valor altera-a para a orientação segundo (100).

Este tipo de revestimentos, conforme anteriormente referido, apresenta como uma das principais vantagens a adesão. No entanto, um estudo levado a cabo por J.W. Lee et al. [43] sugere que esta decresce com o aumento da temperatura do substrato. A espessura dos filmes é outro factor que tem influência na adesão do revestimento ao substrato. C. Nouveau et al. reportam que a espessura ideal é na ordem dos 2 μm , porém reconhecem que é fundamental encontrar um compromisso entre a espessura, a dureza e a adesão [44].

Outro dos grandes desafios da deposição de filmes finos à base de CrN é atingir as condições de processamento capazes de induzirem características nos filmes que permitam reduzir o coeficiente de atrito, sobretudo se os compararmos com os valores atingidos pelos revestimentos de Ti-N ou Ti-Al-N. Um dos ensaios mais utilizados na avaliação dos valores do coeficiente de atrito é o ensaio Pino-Disco. Ensaios tribológicos utilizando esta técnica em filmes de Cr-N mostram valores relativamente baixos de coeficiente de atrito, nomeadamente se o contracorpo utilizado for à base de ferro. Por outro lado, apresentam valores elevados para contracorpos de Nitreto de Silício. Após o aumento de azoto para percentagens superiores a 40%, os valores de coeficiente de atrito podem atingir 0,7. Revestimentos com a presença de fases Cr_2N ou amorfas são as que apresentam, segundo G.A. Zhang et al., valores de coeficiente de atrito mais baixos, cerca de 0,2 [45].

1.2.2. Sistemas Ternários: Cr-N-X

A adição de outros elementos ao sistema Cr-N tem tido grande receptividade, uma vez que promove a optimização das propriedades químicas, mecânicas e tribológicas. Por

exemplo, a adição de Si e C provoca mudanças de fases e alterações do tamanho de grão, resultando num aumento da resistência ao desgaste e numa redução do coeficiente de atrito [46].

Outro elemento adicionado a revestimentos Cr-N com resultados promissores é o tungsténio, em que pela variação do seu teor permite além de atingir durezas até 67 GPa, propriedades excelentes a nível da adesão, aumentando em três vezes o tempo de vida útil de uma ferramenta de corte revestida por estes filmes [47].

Um estudo levado a cabo por J. Paulitsch et al. [15] revelou que, na combinação do método convencional de deposição por corrente contínua em modo magnetron aliado à pulverização com uma fonte de potência HPIMS, os revestimentos com intercamadas de Cr-N/Ti-N apresentam à temperatura ambiente uma relação coeficiente de atrito - dureza extraordinária, respectivamente de 0,05 e 25 GPa. Esta combinação é excelente para aplicações que requeiram deposições uniformes, em peças com extrema complexidade, onde a fonte de potência usada assume um papel relevante, actualmente, na pulverização catódica.

Apesar do excelente comportamento do Cr-N quanto à resistência à corrosão e à oxidação, estes revestimentos produzidos por pulverização catódica podem apresentar problemas devido à sua porosidade deixando que os agentes corrosivos atinjam o substrato. Este problema pode agravar-se quando o aço utilizado como molde para processamento de plásticos, ou noutra aplicação, é um aço cuja resistência à corrosão é significativamente menor que a de um aço inoxidável. Há referências à deposição química de camadas intermédias de Ni-P, ou duplas camadas de Cr-N, tendo ambas as alternativas melhorado a resistência à corrosão relativamente aos revestimentos monolíticos de Cr-N, depositados sobre o mesmo tipo de aço [48-49].

1.2.3. Aplicações na Indústria dos Moldes

As aplicações de revestimentos à base de Cr-N por pulverização catódica têm vindo a massificar-se nos últimos anos. Como referido, a indústria dos moldes para injeção de plásticos, é uma das aplicações onde a ocorrência de cargas utilizadas nos plásticos reforçados de elevada dureza causa desgaste abrasivo na superfície dos moldes. O revestimento com materiais resistentes à erosão e à corrosão dos moldes, de válvulas ou de

outras superfícies, como as das superfícies moldantes, que contactam com o plástico fundido, obriga a melhorar a qualidade destas superfícies [50]. Também os revestimentos à base de Cr-N se inserem nas investigações no domínio dos revestimentos resistentes à corrosão e à erosão em processamento de plásticos. O processamento do PVC pode libertar HCl, altamente corrosivo para as superfícies em contacto com o plástico. Os aditivos dos materiais plásticos também podem reagir quimicamente ou libertar iões cloreto. Dessa forma, a utilização de revestimentos de Cr-N, além de aumentarem a resistência ao desgaste, também mostram resistência à corrosão por cloretos e ácidos oxidantes [40].

Um estudo publicado em 1997 por B. Navinsek et al. [51], mostra de forma clara a variedade de aplicações que este tipo de revestimentos apresenta. É demonstrado o seu sucesso na indústria metalomecânica, que envolve a protecção de ferramentas para corte, moldes ou componentes para trabalho a frio, em particular quando aplicados em superfícies metálicas não ferrosas como o Ni, Ti, Cu e Al. Neste estudo, é igualmente demonstrado que a resistência à corrosão é do interesse da indústria de processamento de plásticos, sobretudo se forem usados materiais como PTFE ou moldes com aditivos abrasivos. Por exemplo EMC's¹¹, compostos moldantes à base de resina epoxídica, bastante usados a nível da electrónica na protecção de fios e chips [27].

A utilização de apenas crómio duro para a protecção dos materiais nas diferentes aplicações está a ser ultrapassada pelo recurso a outros sistemas. A contínua investigação do nitreto de crómio, bem como as suas características e a sua relação com condições/técnicas de deposição, tem sido crucial na optimização das suas propriedades, permitindo potenciar a sua aplicação a diversos sectores que necessitem de excelentes propriedades químicas, mecânicas e tribológicas.

¹¹ Do inglês *Epoxy Molding Compound*

CAPÍTULO II

Neste capítulo é apresentada uma breve descrição das técnicas experimentais utilizadas na produção, caracterização e análise dos revestimentos. Os equipamentos utilizados e descritos a seguir foram disponibilizados pelas instituições envolvidas neste estudo.

2. Técnicas Experimentais

2.1. Equipamento de Pulverização Catódica

O equipamento de pulverização catódica utilizado na produção dos revestimentos é um modelo UDP 650 semi-industrial produzido pela Teer Coatings Ltd. (Figura 6). Este equipamento é constituído por quatro alvos, por um porta-substratos rotativo e por um sistema de introdução de gases. O sistema de vácuo compreende duas bombas: uma rotatória (vácuo primário) e uma difusora (alto vácuo), permitindo assim, a evacuação da câmara até atingir vácuos da ordem dos 10^{-4} Pa. A pressão é medida com recurso a 3 tipos de medidores: *Pirani*, *Penning* e *Barocel*. O fluxo de gases é controlado por um fluxómetro que permite controlar a entrada de quatro gases em simultâneo. O equipamento possui ainda um software, que permite não só a monitorização de alguns parâmetros de deposição, mas também de todo o processo em geral.



Figura 6 - Equipamento de pulverização catódica da Teer Coatings Lda.

2.1.1. Alvos

A deposição dos filmes realizou-se com recurso a dois alvos rectangulares constituídos por Crómio (99,9% de pureza) de dimensões 175 mm por 380 mm com 8 mm de espessura.

2.1.2. Substratos

Neste estudo, dois tipos de substratos foram utilizados em cada deposição: aço inoxidável com dimensões 30 x 25 x 1 mm e aço rápido M2 Ø16 x 4 mm. Todos os substratos foram polidos mecanicamente com lixas de carboneto de silício para uma granulometria crescente de 240 - 1000 *mesh* seguido de um polimento fino por recurso a panos com suspensão de diamante 6 µm e 3µm. Posteriormente, foi feita a limpeza por ultrassons em banho de acetona e álcool, durante 20 minutos. As amostras foram coladas no porta-substratos com cola de prata e deixadas a secar aproximadamente 30 minutos. Para que posteriormente fosse avaliada a espessura do filme foi colocada uma gota de uma suspensão de nitreto de boro no substrato e após deposição foi retirada e medida a altura do revestimento por perfilometria.

2.1.3. Procedimento de Deposição

Neste trabalho foram utilizados dois alvos de Cr colocados frontalmente nas posições 1 e 3 (Figura 7). Após a colocação dos substratos no porta-substratos, procedeu-se à evacuação da câmara de deposição até esta atingir pressões da ordem de grandeza 10^{-4} Pa. A limpeza dos alvos e dos substratos foi realizada de modo a eliminar quaisquer vestígios de contaminação por oxigénio residual na superfície dos alvos e remover partículas indesejadas resultantes do próprio manuseamento. Para isso foi introduzido um gás inerte (Ar) na câmara de deposição e aplicada uma potência de 750W nos dois alvos durante 10 minutos, ao mesmo tempo que foram colocados os *shutters* na posição frontal dos alvos a uma distância de 60 mm. Após limpeza, os *shutters* foram rodados a 90°, e procedeu-se à deposição da camada CrN, com a introdução de um gás reactivo (N₂) a uma potência de 1500W aplicada nos alvos de Cr com uma duração de 30 e 40 minutos. A polarização do substrato variou entre -30V, -50V e -100V.

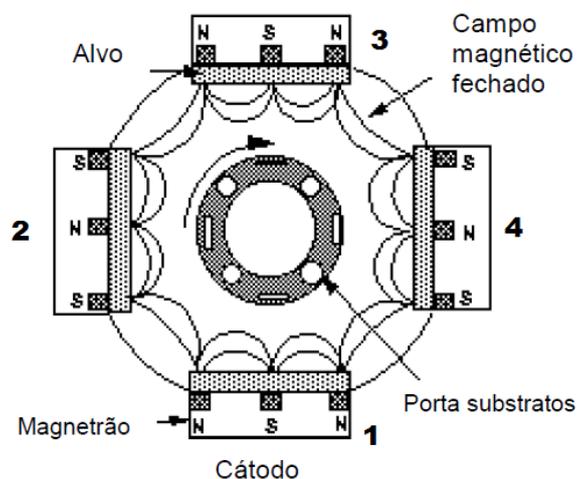


Figura 7 - Representação esquemática da vista superior da câmara de deposição.

2.2. Técnicas de Caracterização dos Revestimentos

A análise e caracterização dos filmes depositados foram efectuadas recorrendo a diferentes técnicas experimentais para a posterior interpretação e discussão de resultados. A Tabela 2 indica de forma sumária quais os métodos utilizados e as respectivas propriedades possíveis de avaliar.

Tabela 2 - Técnicas experimentais e respectivas propriedades analisadas.

Técnica Experimental	Propriedades
Perfilometria	Espessura
Difracção de Raios-X	Avaliação Estrutural
Microsonda Electrónica	Composição Química
Microscopia de Varrimento (MEV)	Morfologia
Microscopia Óptica	Análise de superfície
Nanodureza	Dureza
Indentação Deslizante ("Scratch Test")	Adesão
Ensaio de Pino-Disco	Coefficiente de atrito

2.2.1. Perfilometria

A espessura dos revestimentos foi avaliada por um perfilómetro criando intencionalmente um degrau entre o substrato e o revestimento com recurso a uma suspensão de nitreto de boro, facilmente removível após o revestimento. O equipamento utilizado neste estudo foi um rugosímetro MAHR, modelo Perthometer S4P, com uma cabeça óptica (Mahr Perthen – Focodyn), que por um feixe de laser mede a distância do dispositivo à superfície. Este método garante a não danificação da superfície devido ausência de contacto.

2.2.2. Difracção de Raios X

A análise estrutural dos filmes foi avaliada por recurso à técnica de difracção de raios X. Esta técnica, pertence à família das técnicas não destrutivas e permite obter informação acerca da estrutura cristalina, do tamanho de grão, da orientação preferencial bem como a identificação e análise das fases cristalinas presentes. É igualmente comum a utilização deste método no cálculo de tensões residuais para pequenos volumes cristalinos. Contudo, a sua utilização nos revestimentos de filmes finos pouco espessos, pode sofrer a influência indesejada do substrato, devido ao elevado poder de penetração deste tipo de radiação. Este factor leva a que os espectros de difracção possam conter alguma informação relativa ao substrato.

O princípio de funcionamento deste método consiste no bombardeamento de electrões de elevada energia com um comprimento de onda conhecido na superfície do material a analisar. Dessa interacção, alguma radiação é difundida de forma coerente dando origem à difracção, permitindo determinar as fases cristalinas presentes no material em estudo. Este fenómeno ocorre sempre que se verificam determinadas condições que obedecem à Lei de Bragg [52]:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta \quad (2.1)$$

Uma vez que as estruturas cristalinas possuem distâncias interplanares da mesma ordem de grandeza de comprimento de onda da radiação, a lei de Bragg (Figura 8)

relaciona a distância entre dois planos paralelos consecutivos de uma família de planos d_{hkl} com o ângulo do feixe (θ) e o comprimento de onda (λ) dos raios X.

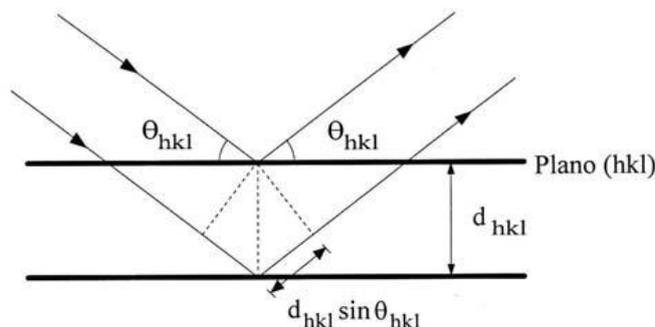


Figura 8 - Esquema representativo da Lei de Bragg.

A intensidade do feixe depende de factores como a composição química, estrutura e volume do material, enquanto o ângulo θ para o qual ocorre difracção, depende das distâncias interplanares características das fases presentes no material.

Neste estudo, os ensaios de difracção de raios X foram efectuados num difractómetro Philips, modelo X'Pert, com um goniómetro PW3020/00, sob uma tensão de 40 kV e uma intensidade de corrente de 35 mA, equipado por um arco circular de 120° com uma resolução de $0,01^\circ$ e utilizando geometria Bragg- Brentano (Figura 9). A ampola de raios X possui um anticátodo de cobalto, com λ de valores: $\alpha_1 = 0,178896$ nm e $\alpha_2 = 0,179285$ nm. Os ensaios foram realizados em modo rasante, num intervalo de difracção $20^\circ < 2\theta < 100^\circ$ com um ângulo de incidência de 2° , com um passo de $0,025^\circ$ e tempo de aquisição de 0,5s por canal.

Os planos de difracção e as respectivas distâncias interplanares, bem como as densidades atómicas ao longo de cada plano cristalino, são características específicas e únicas de cada material cristalino. Uma base de dados contendo fichas padrão com informações cristalográficas básicas e algumas propriedades físicas é constantemente actualizado pelo ICDD¹², servindo assim de comparação na identificação e indexação das fases presentes nas amostras, Para uma análise mais precisa dos picos, a difracção pode fornecer informação valiosa sobre as características estruturais dos materiais estudados, em particular o tamanho médio de grão (D), relacionado com a largura a meia altura

¹² Do inglês *International Centre for Diffraction Data*

(FWHM¹³) dos picos difractados e o parâmetro de malha que está associado à posição dos picos de difracção. Para isso, recorreu-se a fórmula de Scherrer [52]:

$$D = \frac{0,9\lambda}{\cos \theta \cdot \text{FWHM}} \quad (2.2)$$

onde, a FWHM é introduzida em radianos de modo a manter as unidades de λ e D.



Figura 9 - Equipamento de difracção de raios X.

2.2.3. Microsonda Electrónica (EPMA¹⁴)

A análise química por microsonda electrónica é uma técnica que permite o cálculo de concentrações fraccionais de quase todos os elementos da tabela periódica num material sólido. Com uma precisão analítica inferior a 2%, EPMA é considerada uma das mais versáteis ferramentas na avaliação química das mais variadas áreas científicas [53].

Esta técnica, baseada na espectrometria dos raios X emitidos por uma amostra sob o efeito de um feixe de electrões incidente, permite uma análise elementar não destrutiva da composição química dos filmes, com a obtenção fácil e directa de resultados. O princípio de funcionamento, consiste na emissão de raios X após o feixe de electrões acelerado incidir na amostra. Um sistema electromagnético permite uma análise focalizada qualitativa e quantitativa, já que a energia dos raios X emitido é característica de cada elemento químico. A análise qualitativa faz-se por determinação das posições dos picos e pela sua identificação. Já a análise quantitativa é baseada na avaliação da intensidade das

¹³ Do inglês *Full Width at Half Maximum*

¹⁴ Do inglês *Electron Probe Micro-Analysis*

riscas dos elementos presentes na amostra e a sua comparação com amostras - padrão de composição conhecida.

No presente estudo, utilizou-se um equipamento CAMECA, modelo Camebax SX 50, equipada com dois espectrómetros (SP1 e SP2) por dispersão angular de comprimento de onda (WDS¹⁵) (Figura 10). Seis cristais monocromadores equipam cada um dos espectrómetros, detectando os raios-x característicos de quase todos os elementos da tabela periódica, desde o boro até ao urânio.



Figura 10 - Microsonda electrónica.

A análise da composição química dos filmes finos é resultado de 4 medições pontuais em cada amostra, com uma tensão de aceleração de 15 KV e correntes de feixe na ordem de 40 mA.

2.2.4. Microscopia de Varrimento Electrónico (MEV)

A aplicação desta técnica à área dos filmes finos permite obter informação quanto a características morfológicas, orientação dos cristais e à presença e localização de defeitos e impurezas.

A microscopia electrónica de varrimento permite obter imagens semelhantes às que se podem obter por microscopia óptica de reflexão, mas numa gama de ampliação bastante superior (desde 10x até 18000x), com uma profundidade de campo de 30µm.

Esta técnica baseia-se na interacção entre um feixe de electrões de determinada energia e a superfície da amostra a analisar. A amostra é percorrida sequencialmente por

¹⁵ Do inglês *Wave Dispersive X-Ray Spectrometer*

um feixe de electrões acelerado por uma tensão que varia entre 0 e 40KV, finamente focado através de um sistema de lentes electromagnéticas. Dessa interacção resultam electrões de baixa energia ou electrões secundários, electrões de elevada energia ou electrões retro - difundidos, electrões Auger, electrões absorvidos, electrões transmitidos, fótons de radiação X característica e contínua, electrões difractados, etc.

Os electrões secundários fornecem indicações sobre a topografia. O contraste na imagem obtida a partir dos electrões retrodifundidos é consequência das diferenças de composição.

A forma e o volume da zona de interacção feixe de electrões/amostra dependem das condições de operação, nomeadamente da tensão de aceleração, do diâmetro e ângulo de incidência do feixe sobre a amostra, do número atómico e densidade do material da amostra. A conjugação de todos estes parâmetros determina a resolução espacial e de profundidade de cada um dos sinais produzidos [54].

As amostras para poderem ser caracterizadas por microscopia electrónica têm de satisfazer as seguintes condições: apresentar boa condutividade eléctrica superficial, a não existência de condutividade superficial leva à necessidade de metalização, através da aplicação de um revestimento ultra-fino, de Au ou C; suportar o vácuo; estabilidade física e química, nas condições de observação / interacção com o feixe electromagnético.

Para o estudo morfológico dos filmes finos, utilizou-se um microscópio electrónico de varrimento JEOL modelo USM - 5310, com tensão de aceleração de 20 kV.

2.2.5. Microscopia Óptica

A superfície das amostras foi, sempre que necessário, observada com um microscópio óptico de reflexão. Este equipamento consiste em incidir uma luz na amostra que por sua vez a reflecte. A luz reflectida entra na objectiva e é processada pelas lentes de modo a formar uma imagem possível de identificar pelo sistema de observação. Este é essencialmente formado por dois componentes instalados no corpo do microscópio: objectiva e ocular. É igualmente crucial uma iluminação correcta da superfície em observação, assim como um bom aproveitamento da resolução da objectiva, para que se obtenham imagens nítidas e suficientemente contrastadas que reproduzam fielmente as características estruturais da amostra estudada.

Contudo, este tipo de microscopia apresenta limitações, tais como: a profundidade do campo reduzida e resolução espacial limitada (baixa resolução).

O aparelho utilizado permite ampliações desde 5 até 1000 vezes, ao qual se adaptou uma câmara fotográfica para posterior tratamento de imagens. Neste estudo, a técnica de microscopia óptica por reflexão foi utilizada com os seguintes objectivos:

- Determinar as cargas críticas de adesão/coesão e avaliação do tipo de falhas ocorridas durante o ensaio de indentação deslizante.
- Determinar a dimensão das pistas de desgaste dos pinos utilizados na avaliação do coeficiente de atrito.

2.2.6. Dureza

Uma das propriedades mecânicas fundamentais de um determinado material é a dureza. Esta pode ser definida como a capacidade que o material apresenta em resistir à deformação plástica.

As propriedades mecânicas de revestimentos finos tais como a dureza (H) e módulo de elasticidade (E) têm vindo a ser largamente estudadas utilizando técnicas de nanoindentação, as quais permitem a partir das mesmas curvas de carga - deslocamento experimentais calcular os valores da dureza e módulo de elasticidade dos revestimentos eliminando o efeito dos substratos [55-56].

Utilizando um indentador Berkovich, a dureza e o módulo de elasticidade dos revestimentos podem ser calculadas a partir das curvas experimentais de carga deslocamento de acordo com a teoria de Oliver – Pharr [55]:

$$H = \frac{P_{máx}}{A_c} \quad (2.3)$$

, onde $P_{máx}$ é a carga máxima aplicada e A_c a área de contacto projectada para o ponto de carga máxima a qual pode ser determinada pela equação:

$$A_c = 24,56 h^2 + C_1 h + C_2 h^{\frac{1}{2}} + C_3 h^{\frac{1}{4}} + \dots + C_8 h^{\frac{1}{128}} \quad (2.4)$$

, em que h é a profundidade de contacto do indentador e C_1, \dots, C_8 são constantes determinadas por procedimentos de ajuste das curvas de carga-deslocamento. O módulo de elasticidade do revestimento (E) pode ser calculado a partir da equação Hertziana:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \quad (2.5)$$

, onde E_r é o módulo de elasticidade reduzido, ν e ν_i são os coeficientes de Poisson do revestimento e do indentador respectivamente.

A avaliação da dureza dos revestimentos foi realizada com um equipamento de MicroMaterials NanoTest, o qual permite a aquisição, o registo e o tratamento de dados. A força aplicada foi de 15 mN para os filmes com substrato de aço M2.

2.2.7. Indentação Deslizante (“Scrach Test”)

A técnica utilizada para a avaliar a adesão dos filmes ao substrato é designada por indentação deslizante conhecido por *Scratch Test*. Este método qualitativo, utilizado com sucesso há vários anos desde a sua implementação por Heavens [57], consiste na aplicação de uma força progressiva normal (F_N) à amostra fixada numa mesa deslizante, ocorrendo falhas sucessivas com o aumento da respectiva carga aplicada (Figura 11).

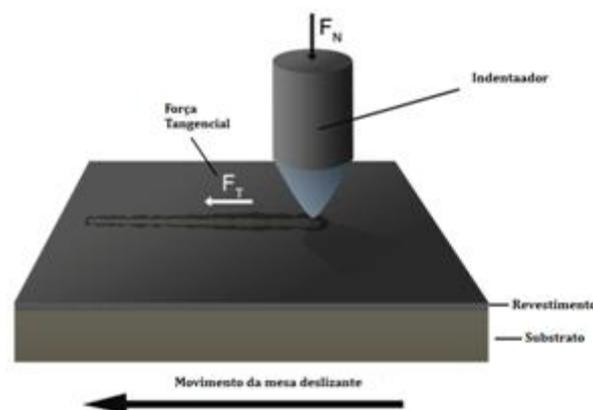


Figura 11 - Representação esquemática do ensaio de *Scratch*.

À primeira falha verificada corresponde um valor de carga denominada vulgarmente por carga crítica (L_c) [58]. Segundo a norma europeia prEN as falhas são classificadas de dois tipos: falhas coesivas, que ocorrem no interior do filme ou substrato e

adesivas que ocorrem na interface substrato/filme [59]. Estas falhas dependem fortemente das propriedades do substrato e do revestimento [60], particularmente da dureza [61].

Neste trabalho foi utilizado na avaliação das características de adesão do revestimento, um equipamento da marca CSEM – REVESTEST (Figura 12). Este equipamento permite a aplicação de uma carga progressiva (força normal), podendo ir desde 0 até aos 200 N com uma determinada velocidade, de ângulo de 120° e raio de curvatura na extremidade de 200 µm. A carga normal aplicada progressivamente foi de 70N, com uma taxa de aplicação de 10N/mm. A observação detalhada da morfologia dos sulcos foi realizada por microscopia óptica.



Figura 12 - Equipamento de indentação deslizante.

2.2.8. Pino-Disco

De modo geral, podemos definir o desgaste como sendo um processo de degradação ou de perda progressiva de material da superfície operante em serviço. As causas e mecanismos do desgaste dos materiais são bastante diversos. O ensaio de laboratório mais comum usado na caracterização do desgaste por deslizamento e abrasão entre dois corpos é o equipamento denominado de Pino - Disco.

. A norma ASTM G99-95 estabelece o procedimento padrão para os testes do Pino-Disco na determinação do desgaste de materiais durante o deslizamento. Através deste equipamento é possível a análise de uma grande gama de materiais tanto metálicos, cerâmicos, poliméricos e compósitos, no que diz respeito às propriedades tribológicas.

Neste equipamento, um motor de corrente contínua impõe, por intermédio de uma transmissão por correia sincronizadora, um movimento de rotação à mesa onde se encontra

o disco. O pino está fixo a um braço que provoca dois graus de liberdade, um horizontal e um vertical. O movimento em torno do eixo horizontal permite, por colocação de cargas no eixo do pino, transmitir-lhe uma força normal. A rotação em torno do eixo vertical, devido à força de atrito entre o pino e o disco, é restringida por uma célula de carga que lhe comunica uma força de reacção com o mesmo valor que a força de atrito. Através da leitura do sinal de saída da célula de carga é possível determinar a força de atrito.

O processo é controlado por um computador, através de placas de comando e aquisição de dados. Acoplado a este sistema está um software que permite: controlar a velocidade de rotação, controlar do início e do fim do sistema, a aquisição de dados e armazenamento das variáveis do ensaio. A Figura 13 mostra um esquema representativo do ensaio de pino disco, em que uma amostra é colocada sobre uma mesa rotativa e sobre ela é colocado um contracorpo, geralmente uma esfera, ao qual é aplicada uma força normal

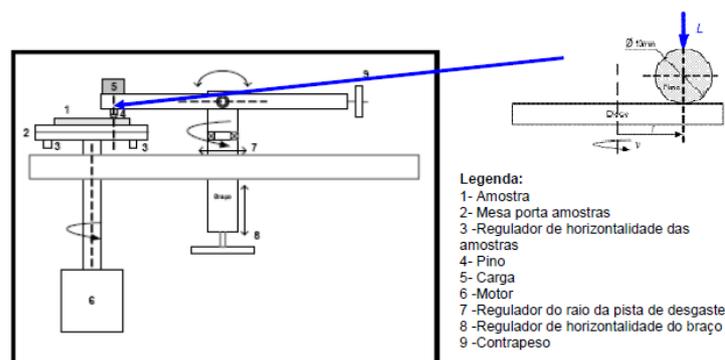


Figura 13 - Princípio de funcionamento do equipamento de pino-disco.

a) Parâmetros calculados

Com o objectivo de corrigir a relação entre o sinal adquirido e a força aplicada à célula de carga, o sistema de medida de força de atrito foi previamente calibrado de modo a obter linearidade.

O coeficiente de atrito foi calculado utilizando a equação de Archard [62] atendendo à carga normal aplicada (N), a distância percorrida durante o ensaio (S) e o volume de desgaste (V):

$$K = \frac{V}{SxN} \quad (2.6)$$

Por outro lado, foi possível determinar a taxa de desgaste na superfície da amostra, simplificando a equação anterior:

$$K = \frac{A}{n \times N} \quad (2.7)$$

Em que,

A – área média de desgaste

n – número de voltas do ensaio

O coeficiente de desgaste do contra corpo foi obtido calculando V, o volume de desgaste, considerada uma calote esférica. Assim, o volume de desgaste é dado pela expressão:

$$V_p = \frac{\pi h}{6} \left(\frac{3}{4} d^2 + h^2 \right) \quad (2.8)$$

,em que d é o diâmetro da calote e h é altura do material removido da esfera, que pode ser determinado, em função do diâmetro e do raio r :

$$h = r - \left(r^2 - \frac{d^2}{4} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.9)$$

A determinação destes parâmetros foi realizada nos revestimentos depositados recorrendo a um equipamento protótipo fabricado segundo a norma ASTM G99-95 (Figura 14).



Figura 14 - Equipamento protótipo de pino-disco.

CAPÍTULO III

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados dos procedimentos experimentais realizados.

3. Discussão e Apresentação dos Resultados

3.1. Parâmetros de Deposição

A produção dos revestimentos de Cr-N foi realizada recorrendo a um equipamento de pulverização catódica reactiva num sistema de magnetron em corrente contínua, não balanceado em campo fechado.

A pressão de deposição variou entre 1 e 3×10^{-1} Pa. O tempo de deposição foi de 30 minutos com o substrato fixo e, na tentativa de se obter filmes com espessuras idênticas o tempo de deposição foi de 40 minutos e os substratos animados de rotação.

A seguir são apresentados as condições de limpeza (mantidas constantes em todas as deposições) e de deposição do filme Cr-N, tendo como variáveis: o fluxo de azoto, a rotação e a polarização do substrato (Tabela 3). A ordem dos filmes produzidos é irrelevante. A nomenclatura utilizada na identificação das diferentes deposições e respectivos filmes foi **Cr-N-n**, em que **n** equivale ao número da amostra, deposição, filme ou revestimento.

Tabela 3 - Condições de limpeza e de deposição dos filmes Cr-N.

	Densidade Potência (Watts/ mm ²)	Tempo (minutos)	Fluxo Ar (sccm)	Fluxo N ₂ (sccm)	Rotação do substrato	Polarização do substrato (V)
Limpeza						
	$1,1 \times 10^{-2}$	10	35	-	Não	-400
Revestimento Cr-N						
Cr-N-1		40		18	Sim	-100
Cr-N-2		30		12	Não	-100
Cr-N-3		30		22	Não	-50
Cr-N-4	$2,3 \times 10^{-2}$	40	35	18	Sim	-50
Cr-N-5		40		18	Sim	-30
Cr-N-6		30		18	Não	-50
Cr-N-7		30		18	Não	-30

De modo a facilitar a leitura e comparação dos revestimentos, a Tabela 4 resume quais são os parâmetros (fluxo de azoto, polarização do substrato (bias) ou rotação do substrato) de

deposição preponderantes nas propriedades e características dos filmes produzidos, possibilitando por conseguinte, separar os revestimentos em 3 grupos diferentes.

Tabela 4 - Tabela comparativa dos filmes finos Cr-N em função do fluxo de azoto, polarização e rotação do substrato.

Bias (V) \ N ₂ (sccm)	12		18		22
	-30		Cr-N-5	Cr-N-7	
-50		Cr-N-4	Cr-N-6	Cr-N-3	
-100	Cr-N-2	Cr-N-1			

Com rotação
 Sem rotação

Grupo I – *Variação do fluxo de azoto sem rotação*: Cr-N-6 e Cr-N-3

Grupo II – *Variação da polarização do substrato (bias) com rotação*: Cr-N-1, Cr-N-4 e Cr-N-5

Grupo III - *Variação da polarização do substrato (bias) sem rotação*: Cr-N-6 e Cr-N-7

O revestimento Cr-N-2 não integra os grupos mencionados, e apenas é utilizado para efeitos comparativos. A Tabela 4 servirá de tabela modelo na apresentação de algumas das propriedades. Por conseguinte, a exposição que se segue dedicada à apresentação, discussão e interpretação dos resultados terá por base os grupos acima descritos. No entanto, os revestimentos serão analisados individualmente sempre que necessário.

3.2. Composição Química

Da análise química dos revestimentos depositados nas diversas condições estudadas, constata-se que para além dos dois elementos principais (crómio e azoto) há a presença de oxigénio.

No sistema Cr-N existem três fases função do teor de nitrogénio: Cr (N) solução sólida intersticial cúbica de corpo centrada (ccc); Cr₂N hexagonal (hcp) e a fase CrN cúbica de faces centradas (cfc). De acordo com o diagrama de fases em equilíbrio deste sistema (Figura 15) há estabilidade do Cr₂N para teores de azoto entre aproximadamente 30 e 33% at. N e a fase CrN para 50% at. N e a fase CrN para 50% at.

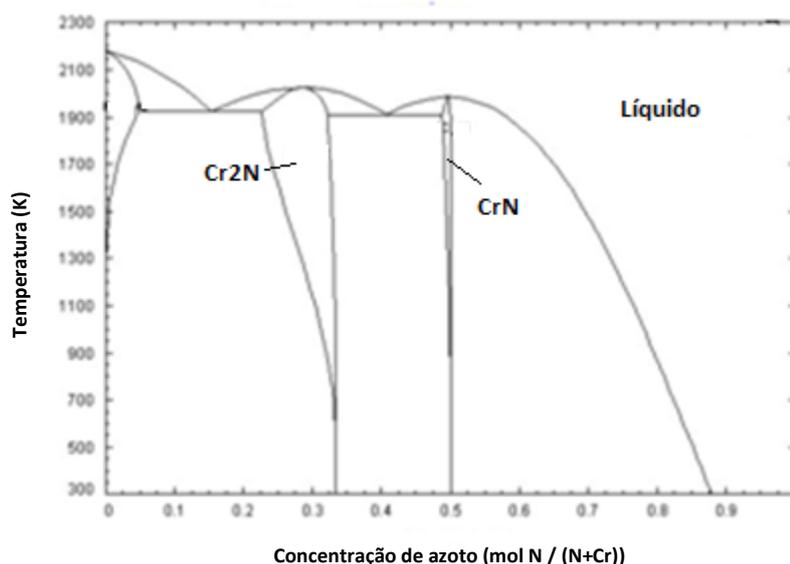


Figura 15 - Diagrama de equilíbrio de fases do sistema Cr-N (fonte:www.sgte.org).

É possível analisar pelo gráfico da Figura 16 que o Cr-N-2 é o revestimento com maior teor em Cr do que em N, apresentando o rácio Cr/N mais alto de 1,4. Este facto é facilmente explicado pelo reduzido teor de azoto introduzido durante a deposição (12 sccm), levando a um aumento da concentração dos átomos de Cr no revestimento e por conseguinte à possível formação de outra fase, além da fase CrN, de acordo com o diagrama de fases em equilíbrio do sistema Cr-N. Como seria de esperar o filme Cr-N-3 tem a maior percentagem atómica de azoto, 54,42, uma vez que o teor de azoto introduzido foi também o mais elevado. Estes resultados são de resto, consistentes com a literatura [18,63-64].

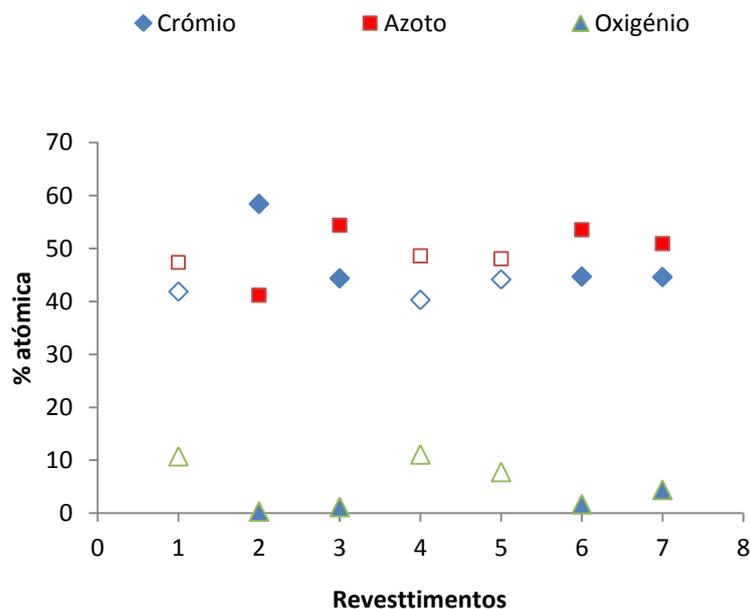


Figura 16 - Composição química dos revestimentos (% at.). Os sólidos sem preenchimento indicam que houve rotação do substrato.

Com excepção do Cr-N-2, os revestimentos depositados são quase estequiométricos. As percentagens atómicas de Cr e N revelam que para um teor constante de azoto (18 sccm), a variação da composição química não é afectada pela variação da polarização do substrato (grupos II e III). Contudo o grupo II, com rotação do substrato, apresenta percentagens atómicas de Cr e N inferiores em comparação com as restantes. Estas variações são explicadas sobretudo pelo elevado teor, em percentagem atómica, de oxigénio presente nos filmes Cr-N-1, Cr-N-4 e Cr-N-5, com 10,8, 11,1 e 7,8 respectivamente. O tempo de arrefecimento do interior da câmara, após a deposição, poderá ter sido insuficiente e, portanto, a consequente remoção das amostras ter promovido a incorporação de oxigénio nos filmes. No entanto, devido ao facto dos filmes produzidos com rotação do substrato terem sido os únicos que apresentaram valores percentuais de oxigénio tão elevados, leva a crer que esta explicação seja pouco provável. Assim, é possível que a deficiente vedação em certas zonas da câmara tenha permitido a entrada de oxigénio no seu interior, o que leva a crer que a principal causa da contaminação dos revestimentos tenha ocorrido durante o próprio processo de deposição.

3.3. Estrutura

A análise dos difractogramas de raio X permitiu avaliar as características das fases que ocorrem com o aumento do teor de azoto no revestimento e em que medida a variação dos diferentes parâmetros de deposição a influencia. O tamanho de grão/cristalite foi calculado pela largura à meia altura dos picos, pela equação 2.2.

Na Figura 17 estão apresentados os difractogramas dos filmes finos depositados e a indexação das fases correspondentes, bem como a indicação do respectivo tamanho de grão/cristalite. As Figuras 19 a 22 apresentam um estudo comparativo dos difractogramas de raios X dos filmes, tendo em conta os parâmetros de deposição utilizados.

Numa primeira análise, a fase CrN é praticamente a única observada, sendo coerente com a composição química dos filmes onde para todas as deposições o teor de N é próximo de 50% at. Os picos dominantes, segundo as fichas padrão, situam-se para ângulos 2θ de $43,9^\circ$, $51,2^\circ$ e $75,3^\circ$ que correspondem respectivamente aos planos (111), (200) e (220) (JCPDS – Ficha nº 76-2494). No entanto, observa-se nos difractogramas um claro desvio dos picos identificados para ângulos inferiores aos valores da ficha, devido à presença de algum excesso de azoto e a tensões residuais. Tal ocorre possivelmente devido à incorporação de átomos de azoto nos interstícios octaédricos da estrutura do Cr-N, causando a expansão do parâmetro de malha e conseqüentemente o desvio dos picos difractados para um menor ângulo. De notar que o filme com maior teor de Cr (Cr-N-2) é o único em que os picos revelam um desvio para ângulos 2θ superiores aos da ficha.

A Figura 18 mostra que, na zona crítica do difractograma do filme Cr-N-2, a fase Cr com orientação segundo o plano (110) coincide com o pico de maior intensidade ($2\theta \approx 52^\circ$). No entanto, tendo em conta o diagrama de fases em equilíbrio do sistema Cr-N e o desvio acentuado dos picos, além da fase CrN, tudo indica a presença da fase hexagonal compacta Cr_2N , ainda que em quantidades reduzidas. A presença desta fase e uma estrutura quase amorfa (tamanho de grão/cristalite de 3nm) explicam o valor elevado de dureza do filme Cr-N--2 (21GPa). A.Barata et al. [38] mostraram valores de dureza semelhantes para as mesmas condições de deposição com o respectivo tamanho de grão/cristalite a variar entre 4-6 nm.

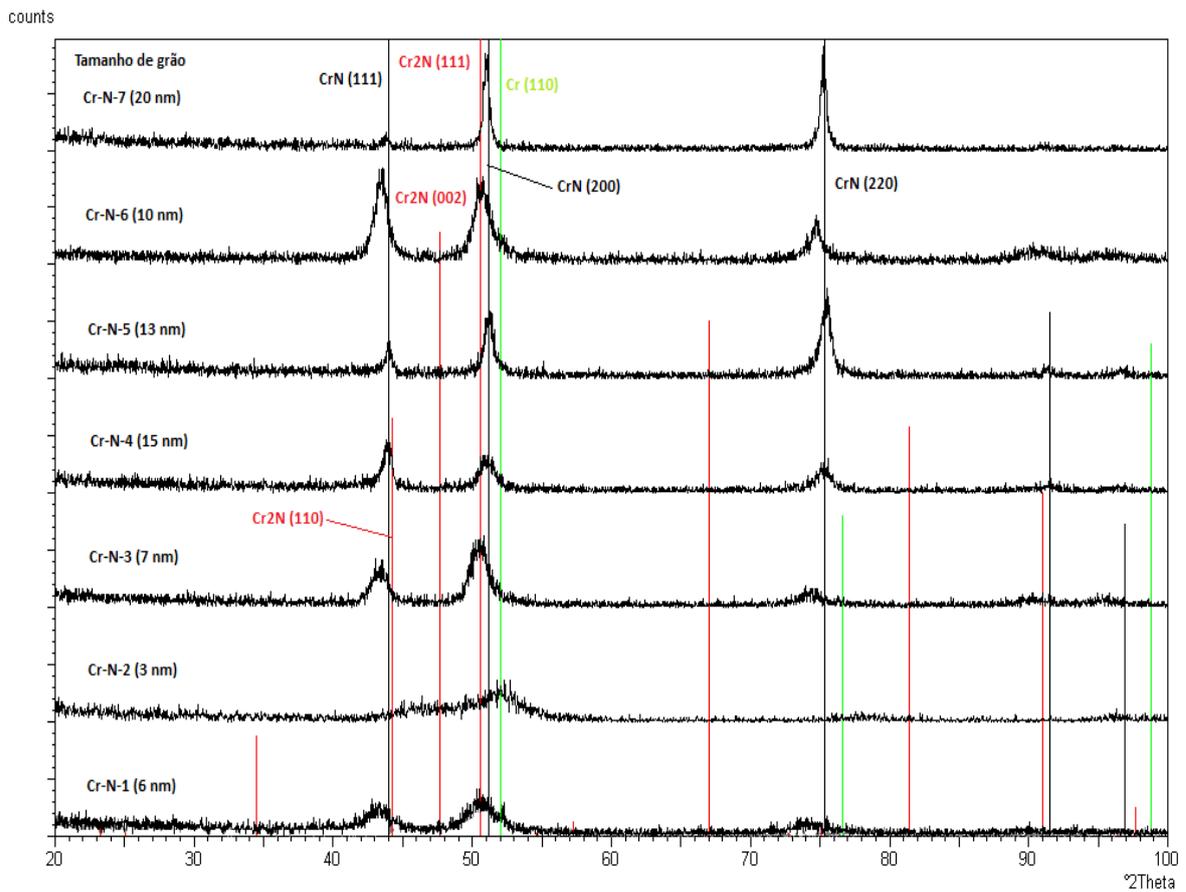


Figura 17 - Difratogramas de raio X dos filmes finos de Cr-N com a identificação das fases presentes e indicação do respectivo tamanho de grão.

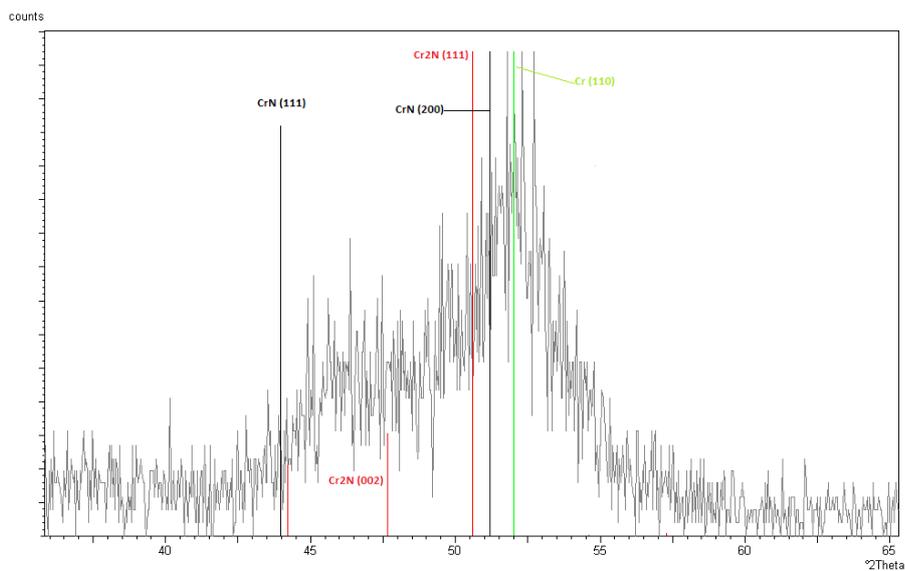


Figura 18 - Ampliação da zona crítica do difratograma correspondente ao filme fino Cr-N-2.

A seguir é apresentado um estudo comparativo dos diferentes difractogramas para cada grupo de revestimentos, de modo a compreender a preponderância que os parâmetros tiveram no aparecimento dos diferentes planos cristalográficos da fase CrN, uma vez que como referido anteriormente, todos os filmes com exceção do Cr-N-2 são quase estequiométricos.

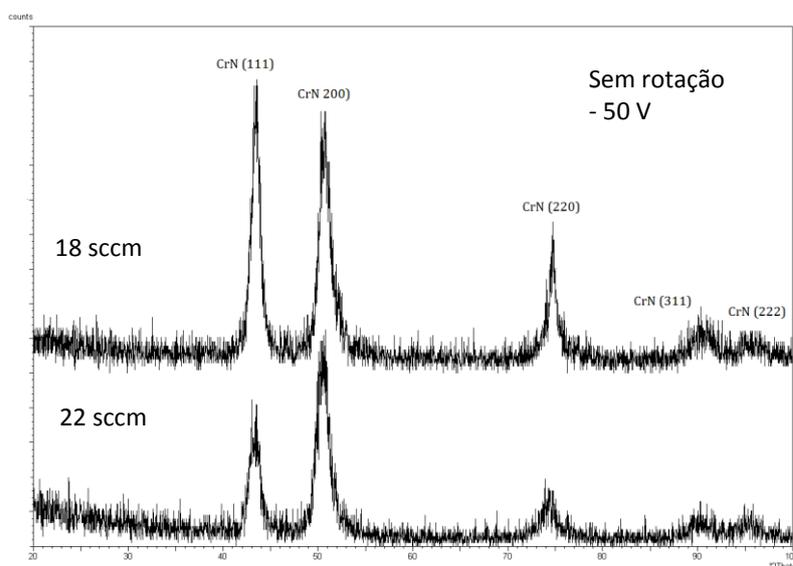


Figura 19 - Comparação dos difractogramas dos filmes finos correspondentes ao grupo I.

Na Figura 19 é possível analisar que a diminuição do fluxo de azoto promove um aumento de intensidade do pico com orientação segundo o plano (111) e o plano (220). O pico orientando segundo o plano (200) não sofre alterações significantes.

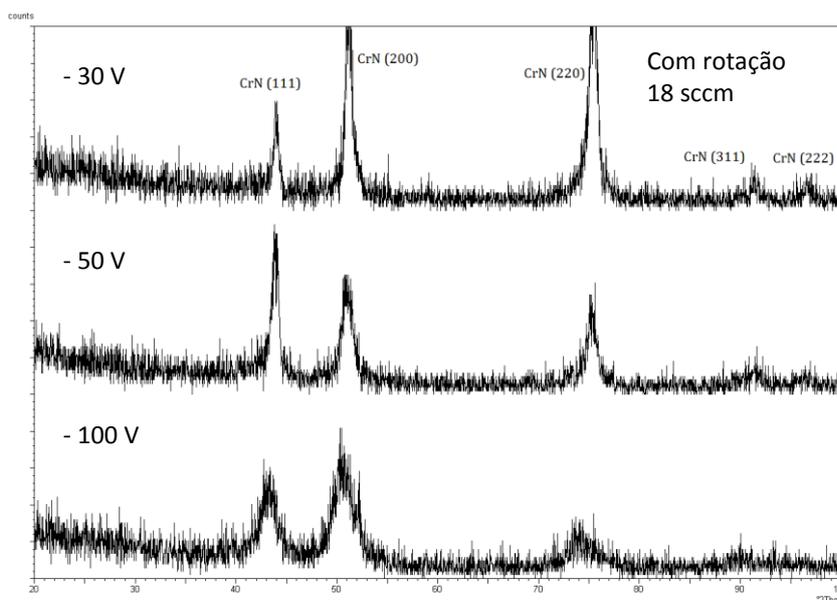


Figura 20 - Comparação dos difractogramas dos filmes finos correspondentes ao grupo II.

Do difractograma da Figura 20, relativo ao grupo II, observa-se que o pico com orientação preferencial segundo o plano (111) ocorre apenas para o filme Cr-N-4, com polarização do substrato de -50 V. Com o aumento da polarização o pico com orientação segundo o plano (220) decresce substancialmente.

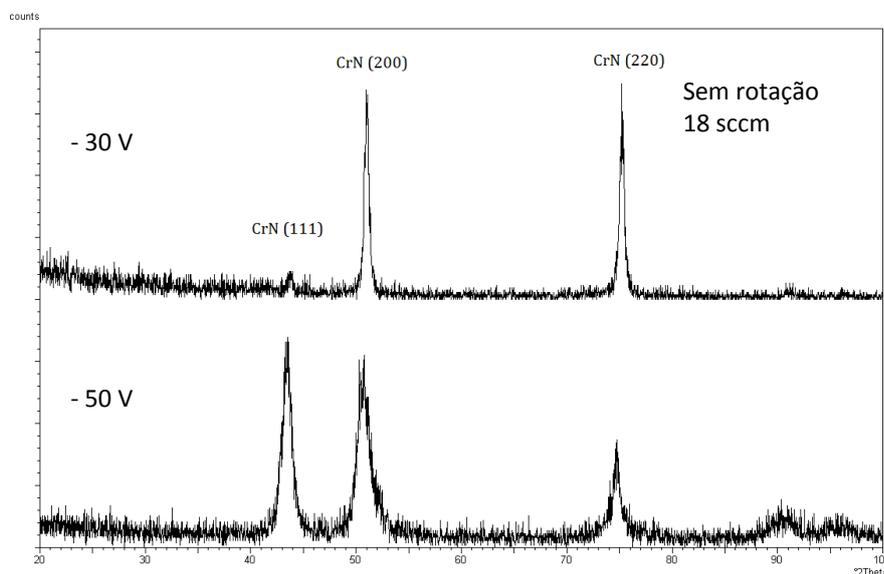


Figura 21 - Comparação dos difractogramas dos filmes finos correspondentes ao grupo III.

Através do difractograma da Figura 21 é possível reforçar a ideia de que mesmo sem rotação do substrato, a diminuição da polarização do mesmo tem forte influência na mudança da orientação dos planos cristalográficos. Neste caso, o pico com orientação segundo o plano (220) aumenta drasticamente ao contrário do plano (111) que diminui abruptamente.

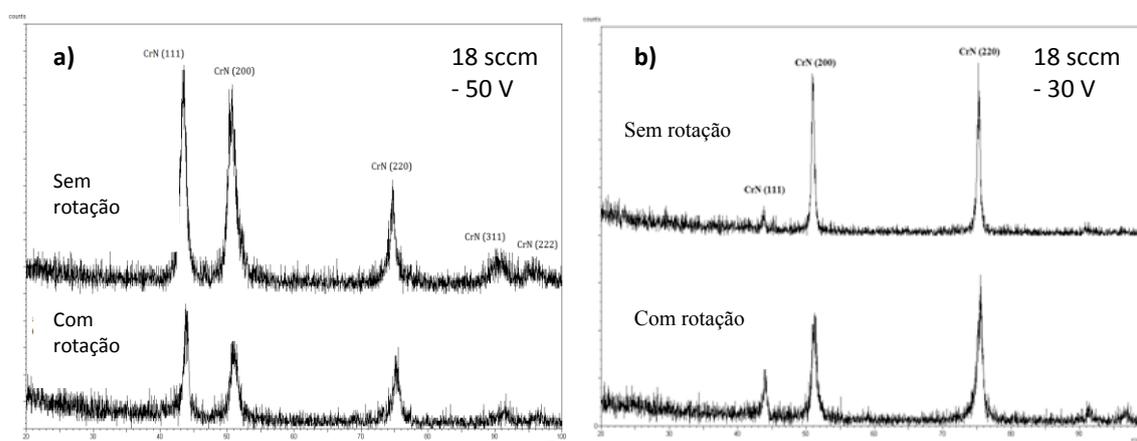


Figura 22 - Comparação dos difractogramas dos filmes finos: a) Cr-N-4 e Cr-N-6; b) Cr-N-5 e Cr-N-7.

A rotação do substrato, segundo a Figura 22, demonstra, mais uma vez, não ter um papel activo na mudança de orientação dos planos cristalográficos. No entanto, a ausência de rotação do substrato dos filmes com polarização de -50 V (Figura 22 - (a)) diminui o rácio de intensidades $I_{(111)} / I_{(111) + (200)}$, de 0,59 para 0,53, indicando uma diminuição da intensidade do pico com orientação segundo o plano (111) em relação ao plano (200). A Figura 22 - (b) demonstra que para as condições de deposição com 18 sccm de azoto e polarização do substrato de -30 V, os picos relativos ao plano (111) são pouco expressivos, apesar de haver um aumento deste com a rotação do substrato, ao contrário dos picos com orientação segundo o plano (220) que surgem com forte preponderância com e sem rotação.

3.4. Espessura

A espessura variou com os parâmetros de deposição seleccionados. É possível observar na Tabela 5 que a espessura diminui com o aumento da polarização do substrato (grupo II e III). O aumento da percentagem de azoto (grupo I), como referido anteriormente, resulta em menores taxas de deposição e consequentemente em menores espessuras [64]. Além da influência destes dois factores, a rotação do substrato tem um papel fundamental na espessura dos filmes, como se pode verificar pela comparação entre as espessuras dos grupos II e III. Quando ocorre rotação, o diferente posicionamento do substrato em relação ao alvo durante a deposição induz a um decréscimo nas taxas de deposição, dificultando o crescimento do filme e por conseguinte a espessura do revestimento diminui. Estas variações na espessura afectam drasticamente as propriedades dos filmes. Nouveau et al. reportam que as tensões sofrem relaxamento com o aumento da espessura [65]. Por outro lado, segundo T Elangovan et al. durante a deposição dos filmes por pulverização catódica, a densidade de empacotamento e a orientação preferencial tendem a variar com o aumento da espessura e a taxa de deposição afecta drasticamente o tamanho da cristalite, que por sua vez depende da mobilidade dos adátomos durante o crescimento do filme [42].

Tabela 5 - Tabela comparativa da espessura (μm) em função do fluxo de azoto, polarização e rotação do substrato.

Bias (V) \ N ₂ (sccm)	N ₂ (sccm)			
	12	18	22	
-30		1,3 (Com rotação) / 2,2 (Sem rotação)		
-50		1,2 (Com rotação) / 1,6 (Sem rotação)	1,4 (Sem rotação)	
-100	2 (Sem rotação)	0,9 (Com rotação)		

3.5. Taxa de Deposição

A taxa de deposição foi calculada em função da espessura dos revestimentos e do tempo de deposição. A Figura 23 apresenta os valores de taxa de deposição para cada filme produzido.

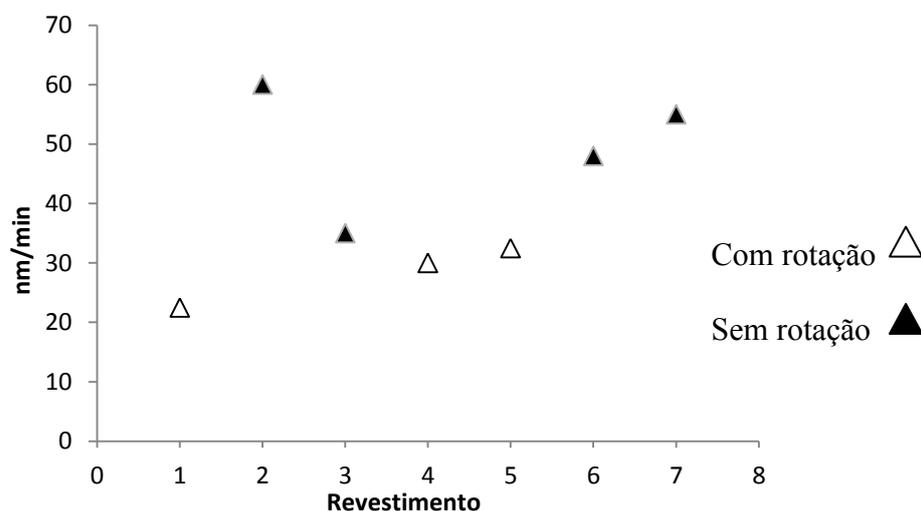


Figura 23 - Taxa de deposição na produção dos revestimentos.

Os filmes com rotação do substrato são os que apresentam taxas de deposição mais baixas. Estudos sugerem que durante o processo de deposição, para menores distâncias entre o substrato e o alvo, a taxa de deposição é mais elevada, diminuindo com o

afastamento do alvo, influenciando por conseguinte o fluxo de átomos de N e Cr, tal como o detectado por T. Elanvogan et. al., para uma fonte magnetron DC pulsada [42]. Daí que é expectável uma menor taxa de deposição durante o processo de deposição com rotação do substrato, conforme acontece com os filmes do grupo II. Por outro lado, segundo Y. Shi et al. [36], o aumento do teor de azoto na deposição do sistema Cr-N resulta em taxas de deposição menores. O composto formado, Cr-N, deposita-se parcialmente no alvo apresentando um coeficiente de pulverização inferior à do metal resultado de uma maior área de ocupação e da elevada emissão de electrões secundários, induzindo a um decréscimo do fluxo de partículas [64]. A cobertura parcial do alvo pode desencadear um fenómeno designado por envenenamento dos alvos, que ocorre quando essa camada se forma a uma velocidade superior ao coeficiente de pulverização do metal, contribuindo para um decréscimo da taxa de deposição [63].

Da análise em função da polarização do substrato, ao comparar-se os filmes do grupo III conclui-se que há um ligeiro aumento da taxa de deposição com a diminuição da polarização. Contudo, estes factores não são suficientes para explicar na totalidade, as diferenças observadas nas taxas de deposição.

Observa-se que além da influência do teor de azoto introduzido e da polarização do substrato, a rotação do substrato tem um papel fundamental na variação das taxas de deposição, durante a produção dos filmes. Este fenómeno leva à formação de diferentes fases estruturais, bem como a orientações cristalográficas distintas [42], afectando por conseguinte as propriedades finais dos revestimentos.

3.6. Morfologia

A aplicabilidade da técnica de “sputtering” vai depender de inúmeros factores, em particular do objectivo que se pretende, isto é, o conjunto de procedimentos a efectuar deverá obedecer aos requisitos impostos pelas funções específicas que a superfície revestida (substrato) vai desempenhar. É portanto, fácil de compreender, que um dos factores mais relevantes nos revestimentos prende-se com a evolução da morfologia do filme durante a deposição, influenciando fortemente as propriedades finais.

Nesse sentido, a estrutura dos filmes depositados podem ser retratados recorrendo ao modelo proposto por J. A. Thornton [41], que dependendo do rácio entre a temperatura

do substrato (T_s) e a temperatura de fusão do filme (T_m), podem apresentar quatro zonas distintas (Figura 24). Assumindo que a temperatura de fusão de Cr-N é 2043K (1770°C) e que a temperatura do substrato durante a deposição não tenha ultrapassado os 473K associado à pressão de deposição na ordem dos 10^{-1} Pa (1-2 mTorr), os filmes deverão apresentar uma estrutura similar à zona T. Tendo em conta que o revestimento Cr-N-4 foi o que apresentou o plano cristalográfico CrN (111) melhor definido, optou-se por recorrer ao MEV de modo a caracterizá-lo morfologicamente, verificando-se a presença de uma estrutura colunar correspondente à zona T do modelo de Thornton presente do filme.

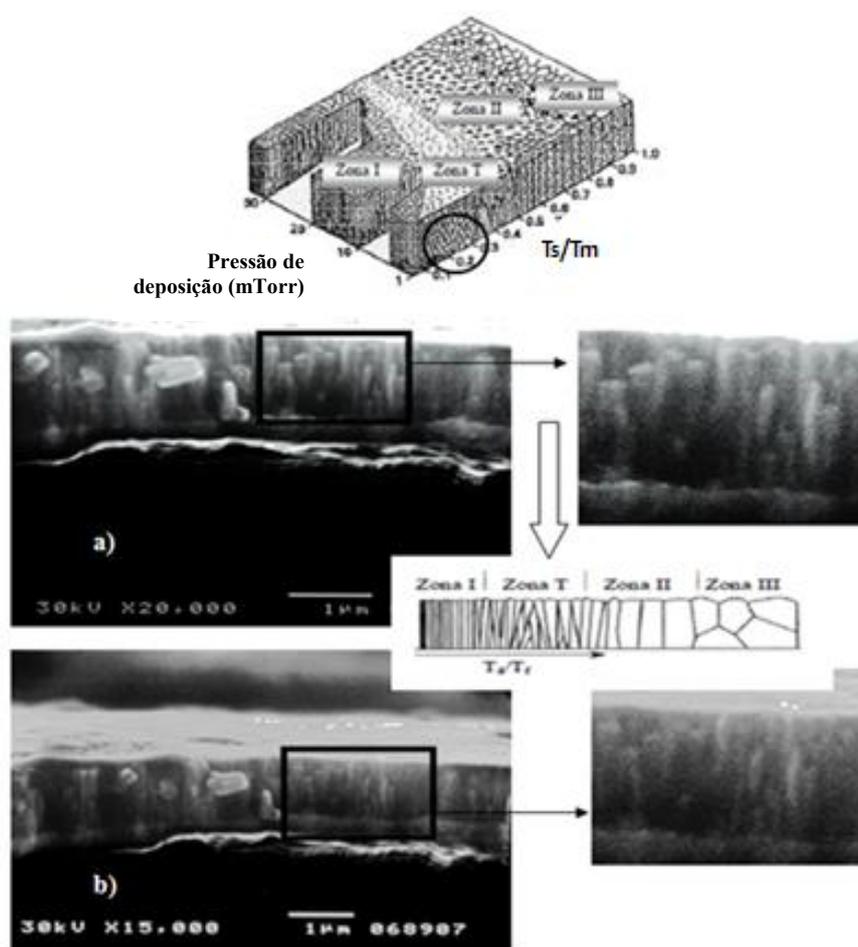


Figura 24 - Representação esquemática do modelo de Thornton [65]. Fotografias obtidas por SEM em corte, relativas ao filme Cr-N-4 - a) x20000; b) x15000.

Esta região tem normalmente baixa compacticidade, devido à reduzida mobilidade dos adátomos na superfície do substrato/filme. A baixa temperatura do substrato e a

elevada pressão de deposição fazem com que a energia dos adátomos decresça, fixando-se praticamente no ponto onde se dá a condensação, favorecendo assim o efeito de sombra. Este fenómeno consiste na deposição das partículas nas protuberâncias existentes no substrato/filme devido às trajectórias inclinadas que estas sofrem quando são ejectadas do alvo [2]. Todos estes factores contribuem para um crescimento colunar pouco denso típico da zona T.

3.7. Propriedades Mecânicas

3.7.1. Dureza e Módulo de Elasticidade

A dureza e o módulo de elasticidade foram avaliados com recurso a um equipamento de nanodureza. Assumindo que os valores de ν e E do indentador são respectivamente 0,07 e 1140 GPa [46] e que o ν do revestimento é de 0,3 [46], o módulo de Young dos revestimentos foi calculado com recurso à equação 2.5.

Dos resultados apresentados na Tabela 6 é possível concluir que os valores de dureza aumentam com a polarização (grupo II e III) e diminuem com a rotação do substrato.

Tabela 6 - Tabela comparativa dos valores de dureza (GPa) e do módulo de elasticidade (GPa) em função do fluxo de azoto, polarização e rotação do substrato.

Bias (V) \ N ₂ (sccm)	12		18		22	
-30			Com rotação	Sem rotação		
-50			Com rotação	19 / 284	Sem rotação	19 / 270
-100		21 / 310	Com rotação		14 / 219	

Associado a valores de durezas elevados podem estar elevadas tensões internas os (Cr-N-2 com dureza de 21 GPa), novas fases (Cr₂N) e ainda tamanhos de grão

nanométrico, pois com base na equação de Hall-Petch, o valor de dureza aumenta com o decréscimo do tamanho de grão.

A ausência de rotação promove, em geral, o aumento da dureza como se pode observar na Tabela 6.

Os revestimentos que apresentam valores de dureza inferiores a 10 GPa não são comuns na literatura sendo, inclusive, considerados revestimentos macios abaixo dos 5 GPa [60]. No âmbito desta tese de mestrado, só foram considerados os filmes finos com dureza superior a 10 GPa.

Os valores do módulo de elasticidade estão de acordo com os valores de dureza, e no que diz respeito à sua variação têm um comportamento semelhante.

3.7.2. Adesão

Os ensaios de *Scratch* dependem de vários factores sendo, no entanto, comum caracterizá-los tendo em conta a dureza do substrato e do revestimento (Figura 25) [61]. Como não foi possível medir a dureza dos filmes finos Cr-N-4, Cr-N-5 e Cr-N-7, não será relacionada esta propriedade com a adesão dos mesmos.

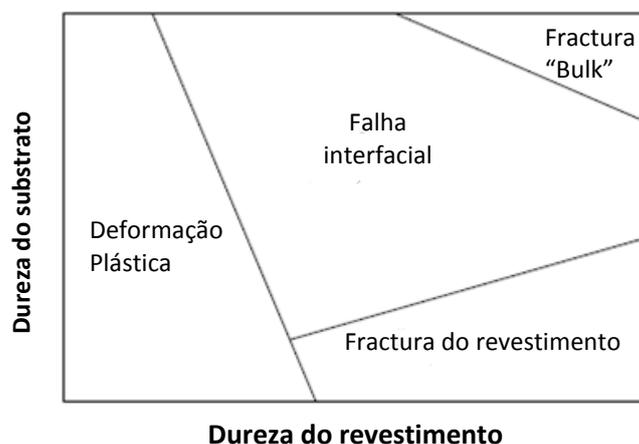


Figura 25 - Representação esquemática dos modos de falha por indentação deslizante em função da dureza do substrato e do revestimento [619].

É sabido que o aumento da dureza nos materiais leva a um aumento da fragilidade, promovendo o aparecimento de fissuras e diminuindo a resistência à fadiga. Tendo em conta o substrato utilizado (aço M2) e o tipo de filmes finos produzidos neste trabalho, o

comportamento dos revestimentos Cr-N quanto à adesão estão de acordo com os modos de falhas descritos na Figura 25 [61].

A Tabela 7 é elucidativa quanto à influência dos parâmetros de deposição na adesão dos revestimentos. O valor de $Lc1$ diminui com o aumento do teor de azoto promovendo o aparecimento de falhas coesivas como fissuras de tracção hertzianas nos revestimentos Cr-N-3 e Cr-N-6 como se pode observar na Figura 26. Verifica-se também um decréscimo acentuado com o aumento da polarização do substrato (grupo II e III). É visível no revestimento Cr-N-1 falhas interfaciais do tipo delaminação lateral (falha adesiva), bem como a existência de ductilidade descontínua (falha coesiva). Através da micrografia do Cr-N-2 da Figura 26 observa-se, ainda, que este revestimento é o que apresenta pior adesão, apresentando fissuração por conformação (falha coesiva) e fractura do revestimento por deformação de proa (falha adesiva), desde a fase inicial do ensaio até ocorrer a fractura do substrato no final do ensaio de *Scratch* (Figura 27). Os restantes filmes apresentaram, apenas, deformação plástica associado à penetração do indentador, não revelando quaisquer falhas coesivas ou adesivas.

O recurso a um sistema magnetrão não balanceado em campo fechado revelou ser vantajoso no que diz respeito a adesão, em comparação com os filmes finos Cr-N produzidos por pulverização catódica utilizando outras fontes de potência [43-44]. O aumento da densidade do plasma em redor do substrato e o conseqüente aumento do bombardeamento iónico [7] revelou ter um papel fundamental no aumento da adesão filme/substrato.

Tabela 7 - Tabela comparativa dos valores de carga crítica Lc1/ Lc2 (N) em função do fluxo de azoto, polarização e rotação do substrato.

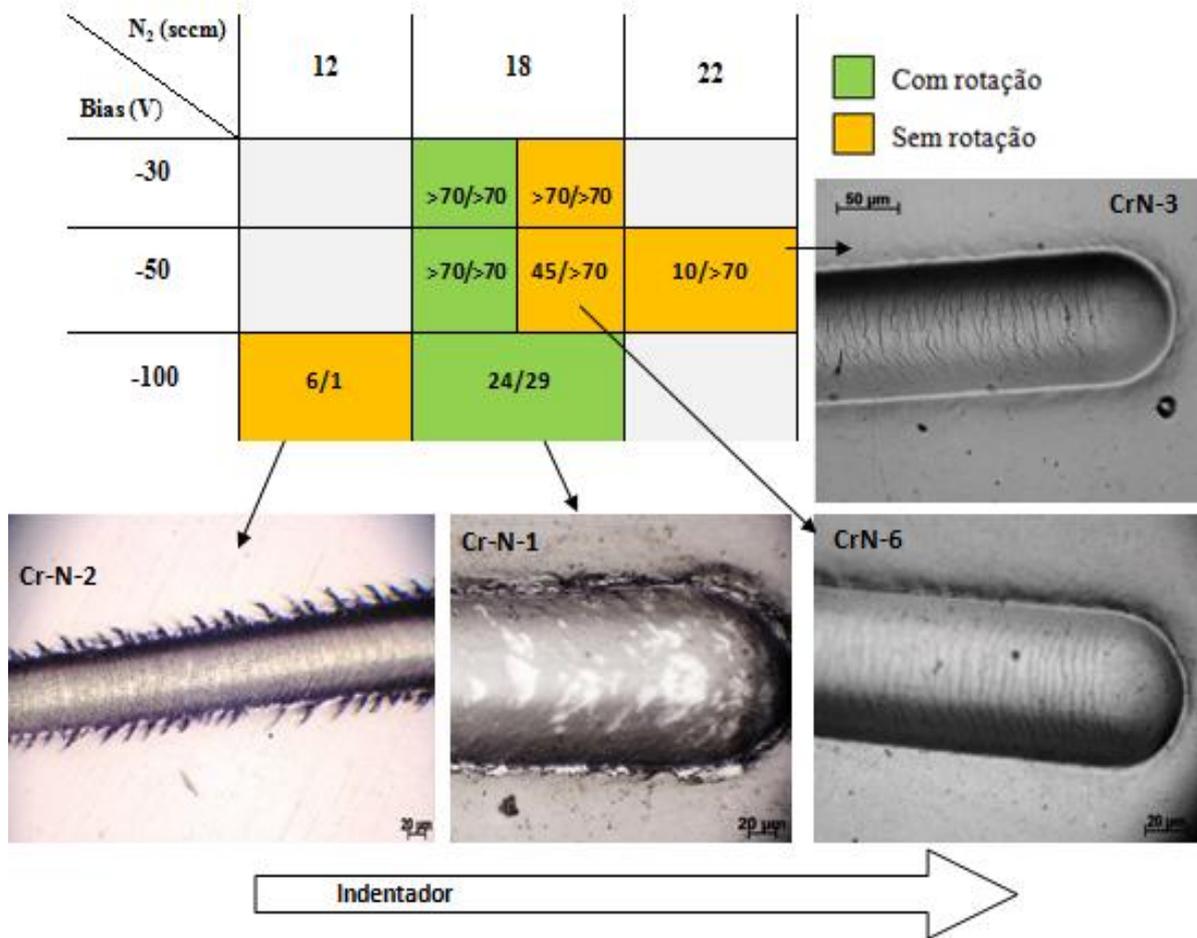


Figura 26 - Micrografias dos ensaios de *Scratch* dos filmes finos Cr-N-1, Cr-N-2, Cr-N-3 e Cr-N-6.

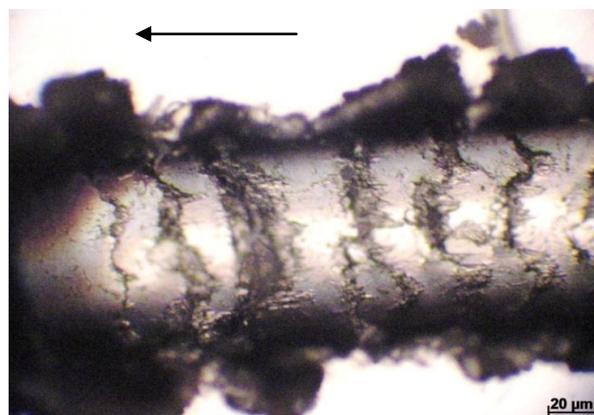


Figura 27 - Micrografia do ensaio de *Scratch* do filme fino Cr-N-2.

Na Tabela 8 é possível observar um resumo dos valores de dureza, do módulo de elasticidade e da carga crítica em função da espessura e do tamanho de grão.

Tabela 8 - Propriedades mecânicas em função dos valores de espessura e do tamanho de grão.

Revestimento	Espessura (µm)	Tamanho de grão (nm)	Dureza (GPa)	Módulo de elasticidade (GPa)	Carga crítica (N)	
					Lc1	Lc2
Cr-N-1	0,9	6	14	219	24	29
Cr-N-2	2,0	3 (amorfo)	21	310	6	1
Cr-N-3	1,4	7	19	269	10	>70
Cr-N-4	1,2	15	-	-	>70	>70
Cr-N-5	1,3	13	-	-	>70	>70
Cr-N-6	1,6	10	19	284	45	>70
Cr-N-7	2,2	20	-	-	>70	>70

3.8. Propriedades Tribológicas

Os filmes finos Cr-N produzidos neste trabalho têm como principal aplicação e amplamente mencionado, a indústria dos moldes. Por conseguinte, para uma análise mais conclusiva a nível do desgaste que ocorre neste tipo de revestimentos, o teste tribológico mais adequado seria o ensaio de desgaste por erosão. No entanto, por uma questão de disponibilidade do equipamento, não foi possível realizar o ensaio. Assim, a avaliação do coeficiente de atrito e do desgaste foi realizada com recurso a um equipamento de pino-disco, em que foi aplicada uma força de 10N sob uma esfera de aço inox (DIN 316) com um raio de 5mm. As condições dos ensaios encontram-se sumarizadas na Tabela 9:

Tabela 9 - Condições de ensaio da técnica de deslizamento unidirecional.

Atmosfera	ar ambiente
Velocidade de deslizamento (m/s)	0,05
Distância de deslizamento (m)	150
Número de ciclos	2500
Temperatura (°C)	20±2
Humidade relativa (%)	40±5

3.8.1. Coeficiente de Atrito

Na Figura 28 é possível observar a variação do valor de coeficiente de atrito em função do número de ciclos. Observa-se que o filme Cr-N-3 é o filme com um valor de coeficiente de atrito mais baixo

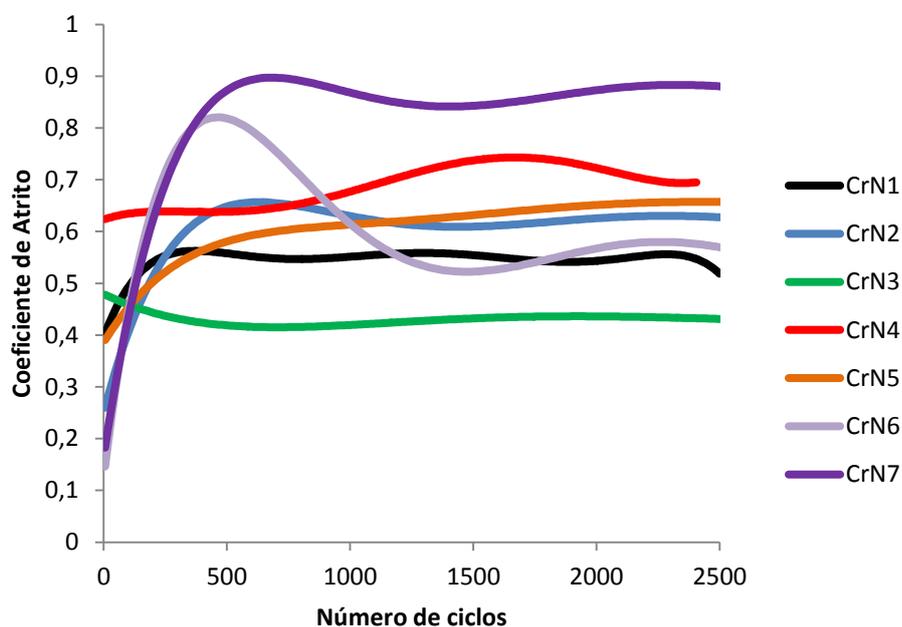


Figura 28 - Gráfico dos valores de coeficiente de atrito em função do número de ciclos

Na Tabela 10 é possível observar os valores médios de coeficiente de atrito em função dos parâmetros de deposição.

Tabela 10 - Tabela comparativa dos valores médios de coeficiente de atrito em função do fluxo de azoto, polarização e rotação do substrato.

Bias (V) \ N ₂ (sccm)	N ₂ (sccm)			
	12	18	22	
-30		0,6	0,8	
-50		0,7	0,6	0,4
-100	0,6	0,5		

■ Com rotação
■ Sem rotação

O comportamento tribológico de filmes finos depende de vários factores, sendo portanto, uma tarefa complexa analisar valores de coeficiente de atrito e de desgaste em função de outras propriedades. No entanto, os revestimentos de Cr-N revelaram que os valores de coeficiente de atrito tendem a decrescer com o aumento do valor de dureza.

O aumento da polarização do substrato e do teor de azoto revelaram ser benéficos na obtenção de baixos valores de coeficiente de atrito. Este fenómeno pode estar relacionado com a mudança de orientação preferencial dos planos cristalográficos, nomeadamente no que diz respeito ao forte decréscimo do pico com orientação segundo o plano (220), pois os filmes finos com fraca presença deste plano são os que apresentam menor valor de coeficiente de atrito (Cr-N-1 e Cr-N-3).

3.8.2. Coeficiente de Desgaste

Os filmes finos Cr-N apresentam valores de coeficientes de desgaste com diferenças substanciais. Durante o ensaio de pino-disco pode ocorrer transferência por via mecânica de material do contracorpo para o material do filme contribuindo, esta mistura, para a alteração das propriedades de desgaste. O aumento da temperatura durante o ensaio causado pela fricção pode, também, fazer com que a camada superficial do revestimento reaja com o oxigénio presente no ambiente atmosférico formando óxidos e, portanto, alterar o comportamento tribológico dos filmes [46].

Da análise da Tabela 11 é possível destacar o filme depositado com 12 sccm de azoto (Cr-N-2), uma vez que é o que apresenta menor valor de coeficiente de desgaste. Este comportamento pode estar associado à elevada dureza do filme (21GPa). O baixo valor de coeficiente de desgaste para as condições de deposição de 18 sccm de azoto e polarização do substrato de -30 V sem rotação, é também um aspecto a realçar, tendo em conta que foi o filme que apresentou o valor mais elevado coeficiente de atrito.

O filme Cr-N-3 (22 sccm de azoto) apresenta o menor valor coeficiente de desgaste para os filmes depositados com polarização do substrato a -50 V. A Figura 29 mostra a pista de desgaste resultante do ensaio de pino-disco. Este filme é o que apresenta a melhor relação entre as propriedades mecânicas e tribológicas.

Tabela 11 - Tabela comparativa dos valores médios de coeficiente de desgaste ($m^3/(N.m)$) em função do fluxo de azoto, polarização e rotação do substrato.

Bias (V) \ N ₂ (sccm)	N ₂ (sccm)				
	12	18			22
-30		7,8 $\times 10^{-16}$	1,0 $\times 10^{-16}$		<div style="display: flex; flex-direction: column; align-items: center;"> <div style="display: flex; align-items: center; margin-bottom: 5px;"> <div style="width: 15px; height: 15px; background-color: #90EE90; margin-right: 5px;"></div> Com rotação </div> <div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="width: 15px; height: 15px; background-color: #FFD700; margin-right: 5px;"></div> Sem rotação </div> </div>
			8,3 $\times 10^{-16}$	3,8 $\times 10^{-16}$	
-100	$0,3 \times 10^{-16}$	$5,5 \times 10^{-16}$			

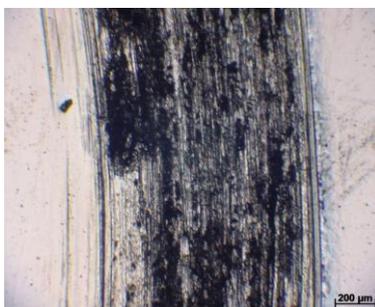


Figura 29 - Micrografia da pista de desgaste do filme fino Cr-N-3.

CONCLUSÕES

Neste trabalho foi estudado a influência do teor de azoto, da polarização e rotação do substrato na produção, por pulverização catódica reactiva com recurso a um sistema magnetron DC não balanceado em campo fechado, de revestimentos à base de Cr-N. Após análise da composição química, da estrutura e da morfologia, foram avaliadas as propriedades mecânicas e tribológicas dos filmes finos.

Todos os filmes depositados, com espessuras compreendidas entre 0,9 e 2,2 μm , qualquer que seja a condição de deposição seleccionada, são em princípio nanocristalinos

Os filmes finos do sistema Cr-N têm como fase dominante CrN (cfc) e são quase estequiométricos, com excepção do filme Cr-N-2, que devido ao excesso de átomos de Cr exhibe concomitantemente uma nova fase, Cr₂N. Os filmes Cr-N-4 e Cr-N-6 foram os únicos que apresentaram a orientação preferencial segundo o plano cristalográfico (111), para as condições de deposição de 18 sccm de azoto e substrato polarizado a -50 V, respectivamente com e sem rotação. De notar que a rotação contribui para uma elevada incorporação de oxigénio nos revestimentos.

A dureza e de módulo de elasticidade apresentaram uma tendência para valores mais elevados sem rotação do substrato.

A nível da adesão, os revestimentos Cr-N revelaram, no geral, resultados excelentes sobretudo com a diminuição da polarização do substrato, não apresentando nestas condições quaisquer falhas coesivas ou adesivas. Por outro lado, ficou demonstrado que os filmes com valores mais elevados de dureza foram os que apresentaram menores valores de carga crítica Lc1 e Lc2.

Os valores médios de coeficiente de atrito estão de acordo com os valores encontrados na literatura. Contudo, notou-se uma tendência para diminuírem com o aumento da polarização do substrato e o aumento do fluxo de azoto, atingindo valores de 0,4 em que o contracorpo era aço.

O filme fino Cr-N depositado sem rotação do substrato, com um teor de azoto de 22 sccm e polarização de substrato de -50 V, revelou-se como o revestimento que apresenta

melhor compromisso entre propriedades mecânicas (dureza) e tribológicas (coeficiente de atrito), para além de uma excelente adesão.

Os filmes finos de Cr-N estudados neste trabalho podem ter aplicabilidades diferentes, tendo em conta as propriedades pretendidas e o sector de aplicação. Os filmes com baixo valor de dureza e com elevada adesão poderão ser utilizados como protecção de superfícies moldantes de modo a otimizar o processo de injeção, nomeadamente no aumento do tempo de vida útil do molde e na qualidade superficial do componente moldado. Por outro lado, os revestimentos Cr-N com valores de dureza mais elevados são aconselhados para ferramentas que operem a altas temperaturas.

A utilização da técnica de pulverização catódica com recurso a um sistema magnetrão DC não balanceado em campo fechado mostrou ser uma mais-valia, em comparação com a pulverização catódica por fonte magnetrão convencional, nomeadamente na produção de filmes finos Cr-N onde elevada adesão é exigida.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] - Instituto Nacional de Engenharia e Tecnologia Industrial. Guia Técnico. Sector dos Tratamentos de Superfície. Lisboa - Novembro, 2000.
- [2] - Albano Cavaleiro, Maria Teresa Vieira. Textos de apoio às disciplinas: Engenharia de Superfícies e Degradação e Protecção de Superfícies. Coimbra, 1995.
- [3] - Bcc - Research Market Forecasting. Sputtering Targets and Sputtered Films: <http://www.bccresearch.com/report/sputtering-targets-films-smc037d.html>.
- [4] - R. Mientus, K. Ellmer, Surface and Coatings Technology 116–119 (1999) 1093–1101.
- [5] - S.K. Pradhan et al., Surface and Coatings Technology 200 (2005) 141–145.
- [6] - W.D. Westwood, Phys. Thin Films 14 (1989) 1.
- [7] - P.J. Kelly, R.D. Arnell, Vacuum 56 (2000) 159–172.
- [8] - Teer, Dennis G. Magnetron Sputter Ion Plating. 5556519 USA, 17 de Setembro de 1996.
- [9] - Vaz, José Filipe V. Preparação e caracterização de filmes finos de $Ti_{1-x}Si_xN_y$, crescidos por pulverização catódica reactiva em magnetrão. Tese de Doutoramento. Universidade do Minho, 2000.
- [10] - R.D. Arnell et al., Surface and Coatings Technology 188–189 (2004) 158–163.
- [11] - J. O'Brien, P.J. Kelly, Surface and Coatings Technology 142-144 (2001) 621-627-
- [12] - J. Lin et al., Surface and Coatings Technology 201 (2007) 4640–4652.
- [13] - J. Lin et al., Thin Solid Films 517 (2009) 1887–1894.
- [14] - J. Paulitsch et al., Thin Solid Films 518 (2010) 5558–5564.
- [15] - J. Paulitsch et al., Thin Solid Films 518 (2010) 5553–5557.
- [16] - S. Berg, T. Nyberg, Thin Solid Films 476 (2005) 215–230
- [17] - K. Bewilogua et al., Surface and Coatings Technology 132 (2000) 275–283
- [18] - M. Panjan et al., Surface and Coatings Technology 203 (2008) 554–557
- [19] - I. Safi, Surface and Coatings Technology 127 (2000) 203–219.
- [20] - P. Panjan et al., Vacuum 61 (2001) 241–244.

- [21] - Dobrzanski et al., *Journal of Materials Processing Technology* 164–165 (2005) 816–821.
- [22] - M. Andritschky, *Journal of Materials Processing Technology* 53 (1995) 33–46.
- [23] - D.N. Allsopp, I.M. Hutchings, *Wear* 251 (2001) 1308–1314.
- [24] - R. Hoy et al., *Surface and Coatings Technology* 200 (2006) 3856–3860.
- [25] - J.C. Oliveira et al., *Surface and Coatings Technology* 200 (2005) 395–398.
- [26] - J.L. Mo et al., *Tribology International* 42 (2009) 1758–1764.
- [27] - W.H. Zhang, J.H. Hsieh, *Surface and Coatings Technology* 130 (2000) 240–247.
- [28] - B. Navinsek et al., *Surface and Coatings Technology* 74 75 (1995) 155 161.
- [29] - A. Lippitz, T. Hurbert, *Surface and Coatings Technology* 200 (2005) 250–253.
- [30] - L Milosev et al., *Thin Solid Films* 303 (1997) 246–254.
- [31] - H.N. Shah et al., Nanoindentation study of magnetron-sputtered CrN and CrSiN coatings. *J Mater.Design* (2011).
- [32] - G. Wei et al., *Thin Solid Films* 398 –399 (2001) 460–464.
- [33] - J.-W. Lee et al., *Thin Solid Films* 494 (2006) 161– 167.
- [34] - J.-W. Lee et al., *Surface and Coatings Technology* 203 (2008) 721–725.
- [35] - A. Rojo et al., *Surface and Coatings Technology* 203 (2008) 217–222.
- [36] - Y. Shi et al., *Applied Surface Science* 255 (2009) 6515–6524.
- [37] - L. Chekour et al., *Surface and Coatings Technology* 200 (2005) 241–244.
- [38] - A. Barata et al., *Thin Solid Films* 398 –399 (2001) 501–506.
- [39] - T. Hurkmans et al., *Surface and Coatings Technology* 114 (1999) 52–59.
- [40] - L. Cunha, M. Andritschky, *Surface and Coatings Technology* 111 (1999) 158–162.
- [41] - J. A. Thornton, *American Revue Materials Science*, 7 (1977) 239.
- [42] - T. Elangovan et al. *Materials Science and Engineering B* 167 (2010) 17–25.
- [43] - J.-W. Lee et al., *Surface and Coatings Technology* 200 (2006) 3330– 3335.
- [44] - C. Nouveau et al., *Surface and Coatings Technology* 174 –175 (2003) 455–460.
- [45] - G.A. Zhang et al., *Materials Science and Engineering A* 460–461 (2007) 301–305.
- [46] - F. Cai et al., *Surface and Coatings Technology* 205 (2010) 182–188.
- [47] - Y.-L. Su et al., *Vacuum* 80 (2006) 1021–1031.
- [48] - P. K. Venkovski et al., *Surface and Coatings Technology* 108–109, (1998) 599.
- [49] - K.-C. Chang et al., *Surface and Coatings Technology* 205 (2010) 1225–1228
- [50] - EL. Su, S.H. Yao, *Wear* 205 (1997) 112–119.

-
- [51] - B. Navinsek et al., *Surface and Coatings Technology* 97 (1997) 182–191.
- [52] - B. D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, second edition, editado por Addison-Wesley Publishing Company, Inc, Massachusetts, USA (1978).
- [53] - EPMA Course Notes, Chapter one: An introduction to scanning electron microscopy and electron probe microanalysis, 2006.
- [54] - Fernando A.G. Simões, “Consolidação de Partículas por Síntese Mecânica e Modificadas Superficialmente por Pulverização Catódica”, Tese de doutoramento, Universidade de Coimbra, 2005.
- [55] - W. C. Olivier and G. M. Pharr, *J. Mater. Res.* V.7 (No6) (1992) 1564-1583.
- [56] - M. F. Doerner and W. D. Nix, *J. Mater. Res.* V.1 (1986) 43-48.
- [57] - O.S. Heavens, *J. Phys. Radium*, 11 (1950) 355.
- [58] - M. Lougier, *Thin Solid Films* 76 (1981) 289-294.
- [59] - European Standard prEN1071-3:2000, *Advanced Technical Ceramics Methods of Test for Ceramic Coatings – Part 3: “Determination of Adhesion and other Mechanical Failures Modes by Scratch Test”*, CEN Management Center, Stassartstrasst 36, B-1050 Brussels- Belg.
- [60] - S.J. Bull, *Tribology International* 30 (1997) 491-498.
- [61] - S.J. Bull, E.G. Berasetegui, *Tribology International* 39 (2006) 99-114.
- [62] - J.F. Archard, *J. Applied Phys* 24 (1953) 981-988.
- [63] - Z. Han et al., *Surface and Coatings Technology* 162 (2003) 189–193.
- [64] - Q. Kong et al., *Applied Surface Science* 257 (2011) 2269–2274.
- [65] - C. Nouveau et al., *Thin Solid Films* 398 –399 (2001) 490–495.