



UNIVERSIDADE D
COIMBRA

João Carlos Mendes Mateus

Dissertação no âmbito do Mestrado Integrado em Engenharia Mecânica, Produção e Projeto orientada pelo Professor Doutor Filipe Daniel Fernandes e pelo Doutor Abbas Al-Rjoub, apresentada no Departamento de Engenharia Mecânica da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra.

Setembro de 2020

1 2



9 0

FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE DE
COIMBRA

Dissertação apresentada para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia
Mecânica na Especialidade de Produção e Projeto

Caracterização de revestimentos auto-lubrificantes dos sistemas multicamada TiSiN/TiN(Ag) e TiSiN/VN

Autor

João Carlos Mendes Mateus

Orientadores

Professor Doutor Filipe Daniel Fernandes

Doutor Abbas AL-Rjoub

Júri

Presidente Professor Doutor Albano Augusto Cavaleiro Rodrigues
de Carvalho

Professor catedrático da Universidade de Coimbra

Orientador Professor Doutor Filipe Daniel Fernandes
Professor auxiliar convidado da Universidade de Coimbra

Doutor Abbas Al-Rjoub
Investigador da Universidade de Coimbra

Vogais Doutor Ricardo Gil Henriques Serra
Investigador da Universidade de Coimbra

Coimbra, Setembro, 2020

Não é na ciência que está a felicidade, mas na aquisição da ciência

Edgar Allan Poe

[Aos meus pais]

AGRADECIMENTOS

A dissertação aqui apresentada foi realizada no âmbito do mestrado de Produção e Projeto, integrado no curso de Engenharia Mecânica e desenvolvida no Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Coimbra. É enquadrada num projeto de investigação envolvendo revestimentos para ferramentas de maquinação e a sua aplicação a altas temperaturas. A componente experimental requerida para o seu desenvolvimento foi realizada conjuntamente no Centro de Engenharia Mecânica Materiais e Processos (CEMMPRE) e no Instituto Pedro Nunes (IPN), instituições pelas quais tenho grande estima e às quais gostaria de agradecer toda a disponibilidade demonstrada.

Ao meu Orientador de tese, Professor Doutor Filipe Daniel Fernandes e ao meu co-orientador, Abbas AL-Rjoub, manifesto aqui um especial apreço pelo acompanhamento, orientação e profissionalismo demonstrado, durante todo o processo de investigação. Agradeço-lhes também a oportunidade única de trabalhar com a equipa multidisciplinar do Centro de Engenharia Mecânica Materiais e Processos (CEMMPRE).

Gostaria também de manifestar um agradecimento especial ao Doutor Albano Cavaleiro, o primeiro elemento a introduzir-me ao projeto e que me despertou o interesse pela Engenharia de Materiais.

Em conclusão, expresso aqui também a minha gratidão aos meus pais e à minha família, por todo o apoio e empenho demonstrado ao longo do meu percurso académico e que por isso, hoje, tomam também eles parte no mérito das minhas conquistas.

RESUMO

Nesta Dissertação de Mestrado, procurou-se caracterizar dois tipos de revestimentos auto-lubrificantes: i) revestimentos do sistema TiSiN/TiN(Ag) e ii) revestimentos do sistema TiSiN/VN, ambos produzidos em multicamada. No primeiro caso a investigação foi focada no estudo da influência da adição de prata nas propriedades mecânicas, estrutura, morfologia, estabilidade térmica e resistência à oxidação dos revestimentos. Com este objetivo foram produzidos três filmes com teores crescentes de prata (0, 9 e 14 at.%). No caso dos revestimentos do sistema TiSiN/VN o objetivo focou-se em averiguar a influência da espessura da camada individual de TiSiN nas propriedades mecânicas, morfologia, estrutura, estabilidade térmica, difusão de vanádio e resistência à oxidação dos revestimentos. Os revestimentos estudados neste trabalho foram produzidos por pulverização catódica (PVD). Os resultados mostraram que ambos os sistemas de revestimentos apresentaram estruturas multicamadas com morfologias colunares. A adição de prata aos revestimentos do sistema TiSiN/TiN promove a densificação da morfologia dos revestimentos, ao passo que, a redução da espessura da camada de TiSiN na multicamada do sistema TiSiN/VN tem um efeito contrário. As cargas críticas de adesão, dureza e módulo de elasticidade dos revestimentos do sistema TiSiN/TiN(Ag) tendem a diminuir com o aumento do teor de prata. O mesmo efeito é observado com a redução da espessura da camada de TiSiN no sistema TiSiN/VN. O recozimento tende a aumentar o grau de cristalinidade dos revestimentos e consequentemente os valores de dureza e módulo de elasticidade. Os recozimentos realizados em atmosfera protetora às amostras mostraram que as camadas de TiSiN permitem controlar a difusão de prata e vanádio. A resistência à oxidação dos revestimentos é reduzida com o aumento do teor de prata no sistema TiSiN/TiN(Ag) e com diminuição da espessura da camada de TiSiN nos revestimentos do tipo TiSiN/VN. Os revestimentos do sistema TiSiN/TiN(Ag) apresentam valores de resistência à oxidação superiores aos revestimentos do sistema TiSiN/VN.

Palavras-chave:

Revestimentos auto-lubrificantes; Revestimentos do sistema TiSiN/TiN(Ag),
Revestimentos do sistema TiSiN/VN; Morfologia; Estrutura; Resistência à oxidação.

ABSTRACT

In this Master's Thesis, the goal was to characterize two types of self-lubricating coatings: i) TiSiN/TiN(Ag) coatings and ii) TiSiN/VN coatings, both produced in multilayer configuration. In the first case, the investigation was focused on the study of the influence of Ag additions on the mechanical properties, structure, morphology, thermal stability and oxidation resistance of the coatings. With this objective, three films with increasing silver concentration (0, 9 and 14 at.%) were produced. In the case of the TiSiN/VN coatings, the objective was to verify the influence of change in the individual TiSiN layer thickness on the mechanical properties, morphology, structure, thermal stability, vanadium diffusion and oxidation resistance of those coatings. The coatings studied in this work were produced by reactive magnetron sputtering (PVD). The results showed that both coating systems presented a multilayer structure with a columnar morphology. The addition of silver to the TiSiN/TiN coatings promoted the densification of their morphology. However, the reduction of TiSiN layer thickness in the multilayer TiSiN/VN system has an opposite effect. The adhesion critical loads, hardness and Young's modulus of the TiSiN/TiN(Ag) coatings decrease with the increase of the silver content. The same tendency is observed with the increase in the thickness of TiSiN layer in the TiSiN/VN system. Annealing treatment conducted at protective atmosphere increases crystallinity degree of the coatings and consequently their hardness and Young's modulus values. Under annealing conditions at protective the TiSiN layer in the multilayer configuration allowed the control of the of Ag and V diffusion. The oxidation resistance of the coatings is degraded with the increase of the Ag content in the TiSiN/TiN(Ag) system and with decreased thickness of the TiSiN layer in TiSiN/VN coatings. TiSiN/TiN(Ag) coatings have better oxidation resistance than TiSiN/VN coatings.

Keywords:

Self-lubricant coatings, multilayered TiSiN/TiN(Ag) coatings, multilayered TiSiN/VN coatings, Morphology, Structure, Oxidation resistance

ÍNDICE

Índice de Figuras	vii
Índice de Tabelas.....	x
Simbologia e Siglas.....	xi
Simbologia	xi
Siglas.....	xi
1. Introdução.....	1
2. Estado de Arte	3
2.1. Enquadramento	3
2.2. Tipos de Ligas de Titânio	5
2.3. Processos de Maquinação	7
2.4. Problemas na maquinação de Ligas de Titânio	11
2.5. Ferramentas de Maquinação e Materiais utilizados	13
2.6. Técnicas de Lubrificação e Melhoria de Maquinabilidade	15
2.7. Necessidade de Maquinação a Seco	19
2.8. Introdução aos Revestimentos para Maquinação	19
2.9. Introdução aos Revestimentos para Maquinação	21
2.10. Introdução aos Revestimentos TIN	22
2.11. Revestimentos Monocamada	24
2.12. Revestimentos Multicamada.....	26
2.13. Revestimentos Nano-estruturados	28
2.14. Revestimentos Auto-lubrificantes e Problemática	29
3. Procedimento experimental.....	34
3.1. Deposições e respectivos parâmetros	34
3.2. Caracterização dos revestimentos.....	40
4. Discussão dos resultados	44
4.1. Composição química	44
4.2. Morfologia e estrutura dos Revestimentos	45
4.3. Propriedades mecânicas.....	50
4.5. Recozimento em Atmosfera Protetora.....	55
4.6. Resistência à Oxidação: Testes de ganho de massa contínua e isotérmica	60
5. Conclusão	63
5.1. Trabalhos futuros	64
Referências Bibliográficas	65

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1- Variação de custos com a velocidade de maquinação (adaptada) [11].....	4
Figura 2- Efeito dos estabilizadores no diagrama de fases das ligas de titânio (adaptado) [20]	6
Figura 3- Tipos de ligas de titânio e maquinabilidade (adaptado) [22].....	6
Figura 4- Tipos de ligas de titânio e relação entre propriedade mecânicas	6
Figura 5- Torno mecânico e seus constituintes (adaptado) [28].....	8
Figura 6- Esquematização e tipologia do torneamento (adaptado) [29].....	9
Figura 7- Esquematização e tipologia de uma broca dupla (adaptado) [31]	10
Figura 8- Máquina fresadora vertical (à esquerda), máquina fresadora horizontal (à direita) e seus constituintes (adaptada) [34-35]	11
Figura 9-Formação da apara para o caso de uma liga de Alumínio (em cima) e de Titânio (em baixo) [41].....	12
Figura 10-Esquematização simplificada de um sistema de Pulverização catódica	21
Figura 11-Comparação da dureza dos revestimento TiN e TiAlN em função da temperatura [114]	25
Figura 12- Variação da coeficiente de atrito em função do teor de silício para um revestimento na forma $Ti_{(1-x)}Si_xN$ [115].....	26
Figura 13- Variação da taxa específica de desgaste com o teor de silício para um revestimento na forma $Ti_{(1-x)}Si_xN$ [115].....	26
Figura 14- Figura ilustrativa da arquitetura normalmente utilizada para fazer crescer os revestimentos multicamada	27
Figura 15- Variação de desgaste de flanco com as forças de corte, para vários revestimento monocamada e multicamada [126].....	28
Figura 16- Micro-estrutura do nanocomposto nc-TiN/a-Si ₃ N ₄ [127].....	29
Figura 17- Deslizamento inter-filme (adaptado) [133].....	30
Figura 18- Deslizamento intra-filme (adaptado) [133].....	30
Figura 19- Digrama de fase O-V (sistema condensado, pressão de 0.1 Mpa) [150].....	33
Figura 20- Ilustração da estrutura lamelar e pirâmides formadas pelo óxido V ₂ O ₅ . [151] .	33
Figura 21- Esquematização da câmara de deposição utilizada para os dois revestimentos	36
Figura 22- Esquematização da arquitetura dos revestimentos produzidos.....	38
Figura 23-Microscópio de varrimento eletrônica usado para avaliação da composição química e morfologia dos revestimentos.....	40

Figura 24- Equipamento de difração de raio-X utilizado na avaliação da estrutura cristalina dos revestimentos.....	41
Figura 25- Equipamento de indentação de carga deslizante utilizado para avaliar as cargas críticas de adesão dos revestimentos.....	42
Figura 26- Equipamento utilizado nos testes de nano-indentação	43
Figura 27- Secção transversal e morfologia de superfície dos revestimentos do sistema TiSiN/TiN(Ag).....	46
Figura 28- Espectros de difração raio- X dos revestimentos TiSiN/TiN(Ag)	47
Figura 29- Secção transversal e superfície dos revestimentos do sistema TiSiN/VN	49
Figura 30- Espectros de difração raios- X dos revestimentos do sistema TiSiN/VN	50
Figura 31- Testes de indentação de carga deslizante realizados às amostras P0 e P1. A linha amarela representa a transição para a zona de falha LC2 e a linha vermelha representa a transição para a zona de falha LC3. As setas amarelas representam pequenos vestígios de falha LC2	51
Figura 32- Distribuição das tensões residuais para os revestimentos TiSiN/TiN(Ag)	52
Figura 33- Distribuição dos valores de dureza e módulo de elasticidade para os revestimentos TiSiN/TiN(Ag).....	52
Figura 34- Avaliação dos valores de deformação plástica no ponto de limite elástico (D/E) para os revestimentos TiSiN/TiN(Ag)	52
Figura 35- Testes de indentação de carga deslizante realizados às amostras V1 e V2. A linha amarela representa a transição para a zona de falha LC2 e as setas amarelas representam pequenos vestígios de falha LC2.....	54
Figura 36- Tensões residuais presentes nos revestimentos do sistema TiSiN/VN	54
Figura 37- Distribuição dos valores de dureza e módulo de elasticidade para os revestimentos TiSiN/VN.....	55
Figura 38- Avaliação dos valores de deformação plástica no ponto de limite elástico para os revestimentos TiSiN/VN	55
Figura 39- Distribuição dos valores de dureza e módulo de elasticidade para os revestimentos TiSiN/TiN(Ag).....	56
Figura 40- Espectros de difração raios-X dos revestimentos TiSiN/TiN(Ag), antes e após recozimento	56
Figura 41- Perfis de distribuição ao longo da secção transversal dos revestimentos TiSiN/TiN(Ag).....	57
Figura 42- Distribuição dos valores de dureza e módulo de elasticidade para os revestimentos TiSiN/VN.....	58
Figura 43- Espectro de difração raio-X dos revestimentos TiSiN/VN, com e sem recozimento	58
Figura 44- Perfis de composição química em profundidade nos revestimentos TiSiN/VN	59

Figura 45- Mapa de distribuição elementar de vanádio obtidos por SEM-EDS para o revestimento V1	60
Figura 46- Mapa de distribuição elementar de vanádio obtidos por SEM-EDS para o revestimento V2	60
Figura 47- Evolução da massa devido à oxidação em função da temperatura para os revestimentos do sistema TiSiN/TiN(Ag).....	61
Figura 48- Evolução da massa ganha devido à oxidação em função da temperatura para os revestimentos do sistema TiSiN/VN	63

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1- Parâmetros de deposição para o revestimento TiSiN/TiN(Ag)	39
Tabela 2- Parâmetros de deposição para o revestimento TiSiN/VN.....	39
Tabela 3- Composição química das amostras dos revestimentos dos sistemas TiSiN/TiN(Ag).....	44
Tabela 4- Composição química das amostras dos revestimentos do sistema TiSiN/VN....	45

SIMBOLOGIA E SIGLAS

Simbologia

Ar – Árgon

Ti – Titânio

Si – Silício

V – Vanádio

N₂ – Azoto molecular

N – Azoto atómico

O - Óxigenio

D - Dureza

E - Módulo de elasticidade

Siglas

DCMS – Direct Current Magnetron Sputtering

DEM – Departamento de Engenharia Mecânica

FCTUC – Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

PVD – *Physical Vapour Deposition*

SEM- *Scanning Electron Microscope*

EDS- *Energy-dispersive spectroscopy*

DRX- Difração de Raios-X

1. INTRODUÇÃO

Esta dissertação teve como principal objetivo caracterizar revestimentos auto-lubrificantes, de arquitetura multicamada dos sistemas do tipo TiSiN/TiN(Ag) e TiSiN/VN. Ambos os revestimentos foram depositados por pulverização catódica, usando uma fonte de deposição convencional, isto é, uma fonte de corrente contínua (DC). Os revestimentos tratados na dissertação, destinam-se à possível proteção de ferramentas de corte de modo a melhorar a maquinação de ligas de titânio, cuja maquinação é de difícil execução. No processo de maquinação a geração de calor e o aumento das temperaturas de corte são inevitáveis e levam normalmente à falha da ferramenta de corte durante o processo. Com vista a contornar este problema e prolongar a vida útil das ferramentas em meio industrial, surgiram várias soluções, sendo a mais popular a aplicação de revestimentos na superfície das mesmas. Durante o processo de maquinação existe um elevado número de variáveis a considerar, como tentativa de procurar o melhor compromisso entre o tempo de vida da ferramenta e a velocidade de maquinação. O calor gerado e a deterioração das ferramentas é proveniente do atrito existente entre as superfícies da ferramenta e a peça a maquinar. A diminuição da temperatura no contacto pode assim alargar o tempo de vida útil das ferramentas. A utilização de lubrificantes líquidos, de modo a reduzir o atrito e a temperatura no contacto é amplamente conhecida e recorrente no mundo da maquinação, no entanto, devido ao estreitamento crescente das restrições ambientais, é previsível que este tipo de solução tenda para o desaparecimento. Sendo esta a tendência, e sendo também indesejável a utilização de técnicas de lubrificação envolvendo equipamento externo, a redução do atrito na zona de corte só é conseguível através da utilização de revestimentos auto-lubrificantes. A estes tipos de revestimentos é-lhes possível a imposição de temperaturas superiores àquelas comportáveis pelos lubrificantes líquidos, sendo que também apresentam uma durabilidade superior, conferindo deste modo uma vida útil superior às ferramentas. Um do tipo de revestimentos auto-lubrificantes utilizados na redução do atrito consiste na combinação de revestimentos de elevada resistência à oxidação com elementos que promovem baixo atrito. Estes revestimentos podem ser depositados em monocamada, multicamada ou mediante uma estrutura nanocompósita. Normalmente apresentam

excelentes propriedades mecânicas e térmicas, para além de propriedades de auto-lubrificação. No entanto, as soluções desenvolvidas até ao momento não permitem o controlo da difusão da fase lubrificante de forma eficaz, acelerando conseqüentemente o processo de deterioração da ferramenta e diminuindo a sua vida de serviço. Com o objetivo de contornar este problema, vários mecanismos são utilizados com vista à formação de barreiras anti-difusão, de modo a conter os elementos lubrificantes. Durante a avaliação da resistência à oxidação dos revestimentos este mecanismo será aferido e descrito, já que é ele que controla o processo de oxidação a altas temperaturas.

A dissertação aqui apresentada encontra-se dividida em cinco capítulos. No primeiro capítulo é realizada a introdução do tema em estudo, fazendo-se algumas considerações prévias sobre os capítulos seguintes. O segundo capítulo trata do enquadramento do tema, no qual é realizada uma revisão bibliográfica e apresentados os antecedentes e historial do desenvolvimento dos revestimentos para maquinaria, a necessidade da sua utilização e a problemática. No terceiro capítulo é exposto o procedimento experimental, onde consta o método seguido na produção dos revestimentos bem como os processos usados na caracterização dos mesmos. Já no quarto capítulo são apresentados os resultados e a sua discussão. Por fim o quinto e último capítulo contém a conclusão da dissertação, onde são referidas algumas ilações e é dada uma perspetiva para possíveis trabalhos futuros.

2. ESTADO DE ARTE

2.1. Enquadramento

A procura crescente de soluções de engenharia otimizadas, de modo a satisfazer as necessidades do mercado e competitividade industrial, tem vindo a contribuir para o desenvolvimento de novos materiais e produtos [1]. Um dos materiais que tem vindo largamente a ser aplicado nas mais variadas vertentes da engenharia trata-se do Titânio, na forma de liga. Devido às suas excelentes propriedades mecânicas, nomeadamente a excelente razão resistência mecânica/massa volúmica (cerca de $213 \text{ Mpa.cm}^3/\text{g}$), boa resistência à corrosão, operabilidade a temperaturas elevadas, baixo módulo de elasticidade (em média de 115 Gpa) e biocompatibilidade (conseguida devida à formação de um óxido inerte na superfície), as ligas de titânio têm vindo a ter um papel importante em diversas indústrias e/ou aplicações [2-4]. Destaca-se a sua implementação na indústria aeronáutica e aeroespacial, com a progressiva substituição das ligas de alumínio em determinados componentes da fuselagem, permitindo secções transversais de tamanho mais reduzido e consequente diminuição de massa. Estas ligas são também amplamente utilizadas na indústria automóvel (na sua maioria em válvulas de escape de motores) e aplicações biomédicas (diversos utensílios, implantes) [4-7]. A necessidade crescente de ciclos de produção de duração inferior, tem vindo a colocar desafios na maquinação deste tipo de ligas, onde cada vez mais são requeridas maiores velocidades de corte para fazer face à procura e diminuir os custos inerentes à sua transformação [8-10]. O objetivo é conseguir reduzir os custos relativos à maquinação, quer através do aumento das velocidades de corte quer através da aplicação de novos materiais que permitam aumentar o tempo de vida das ferramentas de corte. Na *figura 1* apresentam-se os custos dos processos e fatores intrínsecos à maquinação em função da velocidade de funcionamento das ferramentas de corte. É possível aferir que a estrutura de custos se divide em dois principais setores: os custos cujo valor afeto depende do valor da velocidade da ferramenta e os custos cujo valor se mantêm constante ao longo do espectro de velocidades. Estes últimos estão relacionados essencialmente com os materiais e os custos relativos à preparação da máquina. Por outro

lado os custos cujo valor sofre alterações são divididos em: custos de mão-de-obra, custos de tempo de ferramenta e custos de operabilidade, que tendem a diminuir com a velocidade da peça (uma vez que esta está diretamente relacionada com uma maior taxa de produtividade); custos relativos ao tempo de mudança de ferramenta e de recondicionamento, já que este se torna mais frequente com o aumento de velocidade. A velocidade otimizada corresponde àquela que minimize os custos totais.

Deste modo, a investigação e desenvolvimentos a realizar na área da maquinação passa pela obtenção de materiais para as ferramentas, processos ou técnicas de maquinação, que permitam velocidades de corte otimizadas, de modo a reduzir os custos totais.

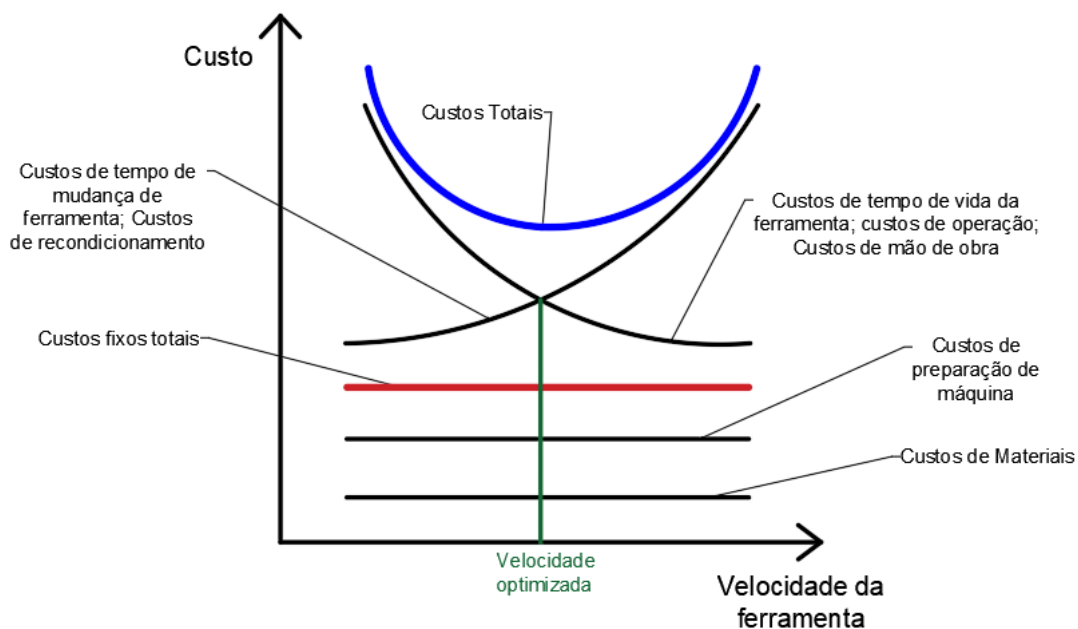


Figura 1- Variação de custos com a velocidade de maquinação (adaptada) [11]

O aumento de produtividade na indústria metalomecânica, que se refletiu na expansão da economia global no último século foi devido em grande parte ao aumento substancial das velocidades de maquinação, em que a aplicação e desenvolvimento de novos materiais teve um papel fundamental. A forma como as ferramentas são utilizadas, foi também alvo de grandes avanços, com novos *designs*, que auxiliaram na maximização das suas vidas uteis, para o qual também contribuiu o desenvolvimento de novas técnicas de lubrificação e novos lubrificantes. A introdução de mecanismos automáticos de controlo numérico na maquinação e a entrada na era da mecatrónica permitiu maior eficiência nos processos, permitindo também revolucionar a relação máquina-operador [12-13].

2.2. Tipos de Ligas de Titânio

O titânio encontra-se hoje no mercado de duas formas distintas, na forma comercialmente pura e através de ligas. As ligas são divididas em duas classes: ligas *alfa* e ligas *beta* (cuja designação depende do tipo de fase sólida, *ver figura 2*). As suas propriedades inerentemente dependem da sua microestrutura, bem como da composição química e do modo de fabricação. O titânio possui a particularidade de apresentar duas estruturas distintas, uma que se revela a baixas temperatura (hexagonal compacta), acompanhada de uma fase designada de *alfa* e outra cuja mesma é apresentada a altas temperaturas (cúbica de corpo centrado), designada de titânio *beta*, sendo que a fase constituinte está diretamente relacionada com o tipo de estabilizadores presentes (*ver figura 2*). Existe ainda um série de ligas intermédias designadas de *alfa+beta*, as quais contam com a presença conjugada de estabilizadores *alfa*, que tendem a reduzir a temperatura de fusão, como é o caso do alumínio, e estabilizadores *beta*, que têm o efeito contrário, como é exemplo o Molibdénio. O ponto de fusão do titânio puro é estimada em 882°C [14-16].

As ligas *alfa* (próximas do titânio comercialmente puro) apesar de não poderem ser tratadas termicamente, apresentam boa soldabilidade. Estas ligas são especialmente conhecidas por exibirem uma média resistência mecânica, valores de tenacidade à fratura consideráveis e excelentes propriedades mecânicas em ambientes criogénicos. Além disso apresentam valores de resistência à corrosão elevados, sendo portanto utilizadas largamente na indústria química. As ligas intermédias *alfa+beta*, por outro lado, podem ser tratadas termicamente, sendo também facilmente soldáveis. Além disso apresentam na generalidade resistências mecânicas elevadas e são plasticamente deformáveis, sendo no entanto menos resistentes à fluência a altas temperaturas que as ligas *alfa*. Estas constituem o tipo de ligas mais amplamente usadas (e que normalmente se associa às ligas de titânio), sendo a mais conhecidas as ligas do tipo Ti-6Al-4V que são aplicadas de forma preferencial, como já referido, nas indústrias aeronáutica e biomédica. Por fim encontram-se as ligas *beta*, cuja fase predominante e o tratamento térmico por envelhecimento permite atingir uma resistência mecânica elevada, podendo-se atingir valores próximos de 1400 MPa. Apresentam ainda excelente soldabilidade. Estas ligas possuem a desvantagem de exibirem comportamento frágil a baixas temperaturas, limitando o seu uso em aplicações criogénicas.

Exibem ainda baixa resistência à fluência a temperaturas elevadas, limitando também a sua utilização neste tipo de ambientes [16-20].

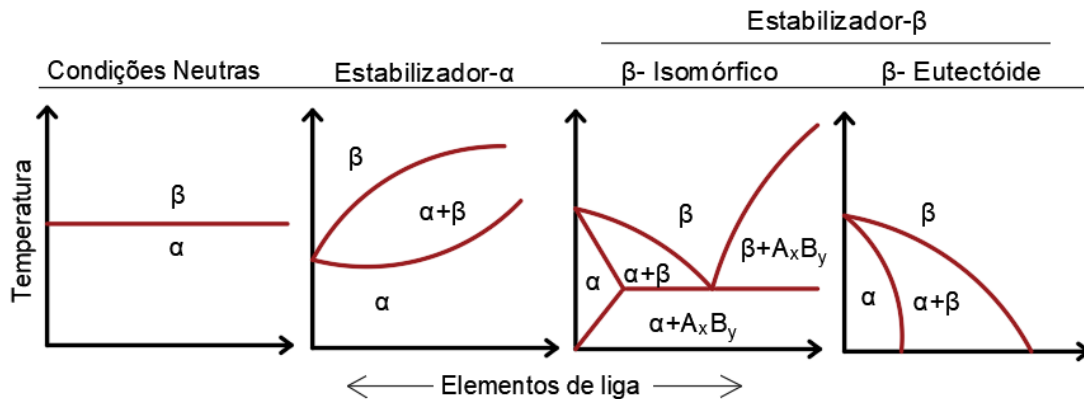


Figura 2- Efeito dos estabilizadores no diagrama de fases das ligas de titânio (adaptado) [20]

As ligas de titânio são classificadas em graus, 38 no total, numa escala concebida pela ASTM (*American Society for Tests and Materials*). Os primeiros 4 graus são relativos à classificação do titânio puro, variando apenas o limite máximo de composição química de ferro e a quantidade de gases presentes, sendo eles azoto, oxigénio e hidrogénio. A variação na composição química traduz-se na alteração dos valores das propriedades, especialmente na resistência mecânica e ductilidade (*ver figura 4*). As restantes ligas são distribuídas pelas restantes categorias, na qual se destaca a liga do tipo Ti-6Al-4V, incluída no grau 5. Verifica-se que com a introdução de estabilizadores *beta* nas ligas de titânio, a sua maquinabilidade tende a ser reduzida (*ver figura 3*). Ao contribuir para o aumento da resistência mecânica, leva ao aumento das forças de corte específicas, tornando o processo de maquinação mais difícil (*ver figura 3*). É no entanto notória, a presença de outros fatores que contribuem para a fraca maquinabilidade das ligas de titânio, que serão referenciados adiante. [21-22].

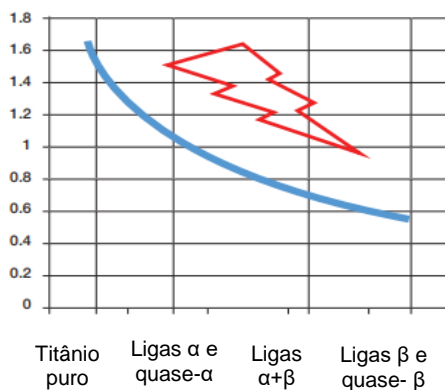


Figura 3- Tipos de ligas de titânio e maquinabilidade (adaptado) [22]

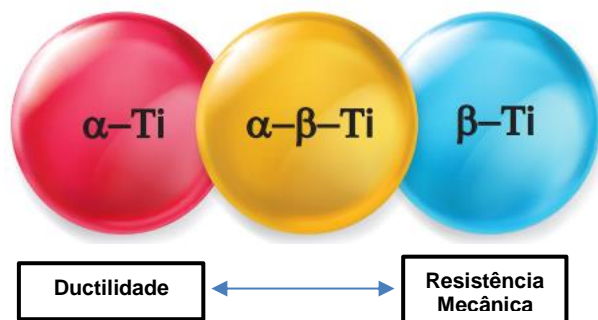


Figura 4- Tipos de ligas de titânio e relação entre propriedade mecânicas

2.3. Processos de Maquinação

A maioria das peças e geometrias produzidas em ligas de titânio, hoje em dia são obtidas por maquinação. No que diz respeito ao tamanho, são produzidos componentes medindo alguns centímetros, por exemplo incorporados em relógios de pulso, até peças com vários metros, como é o caso de alguns componentes para aviões. Os processos de maquinação mais comuns e mais vastamente utilizados na maquinação de ligas de Ti são os processos de torneamento, fresagem e furação [23-25].

Torneamento

O torneamento é uma técnica de maquinação amplamente usado e que permite a criação de peças de geometrias circulares, através da remoção de material indesejado. Para isso é usado um torno (*ver figura 5*). Neste processo, um bloco de material bruto, com forma pré-definida é mantido numa secção designada por cabeçote fixo, seguro numa placa por meio de fixadores, vulgarmente chamados de *castanhas*. Durante a maquinação um componente que transporta a ferramenta (designado por porta-ferramentas) é pressionado transversalmente, bem como movido longitudinalmente, de modo a gerar as forças de corte necessárias. A placa é colocada em constante rotação e são gerados componentes com formas cilíndricas ou superfícies com perfis mais complexos [26-27].

Os parâmetros de maquinação controláveis, mais relevantes neste tipo de processo tratam-se da velocidade de corte (*cutting speed-V*), que se trata da velocidade pela qual o flanco da ferramenta se move em relação ao bloco de material bruto e a velocidade de avanço da ferramenta (*feed rate-f*), que mede a distância percorrida pela ferramenta na direção transversal, por cada revolução da peça. Além disso, existem ainda outros parâmetros com necessidade de destacar, como a profundidade de corte (*depth of cut-w*), que se trata da espessura de material retirada da peça na direção radial. A taxa de remoção de material (*material removal rate-R*), depende dos restantes parâmetros e é calculada através do produto entre os mesmos (*Taxa de remoção (R) = Vfw*). Os parâmetros de corte tomam normalmente o seguinte intervalo de valores: 3 a 200 m min⁻¹, para o caso de velocidade de corte (podendo atingir 3,500 m min⁻¹, para maquinação de alta velocidade), 0.0125 mm/rotação a 2.5 mm/rotação para a velocidade de avanço da ferramenta e 0 a 25 mm para a profundidade de corte. Relativamente à taxa de remoção é possível atingir taxas de cerca

de 1600 cm³, sendo o intervalo de valores mais comum de 80 a 160 cm³. No entanto para as ligas de Ti as velocidades normalmente utilizadas são no intervalo compreendido entre 40-60 m/min com taxas de remoção muito baixas [27;29].

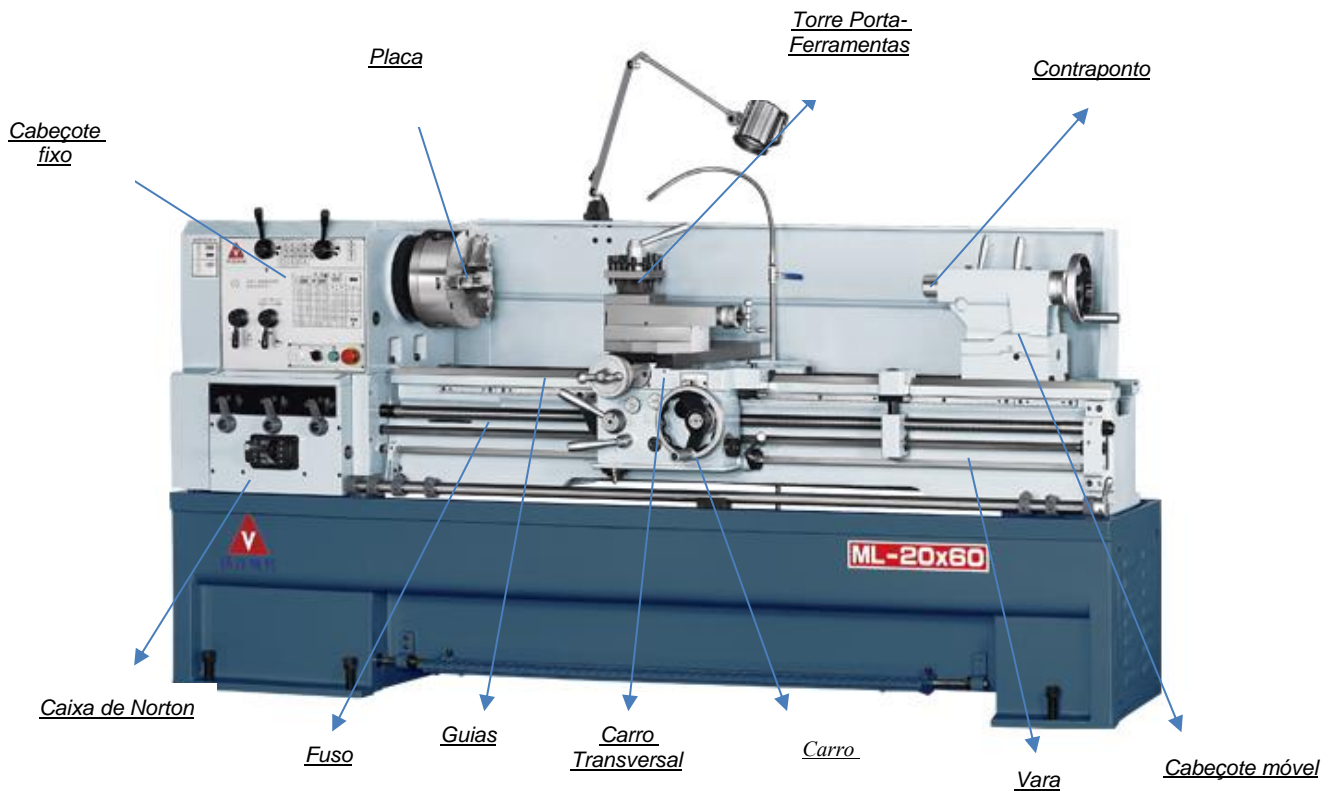


Figura 5- Torno mecânico e seus constituintes (adaptado) [28]

É de utilidade ainda proceder à enumeração dos conceitos relativos à terminologia simplificada das ferramentas de corte, nomeadamente os ângulos envolvidos (*ver figura 6*). Existem duas faces de ferramenta que intervêm na relação peça-ferramenta durante o processo de maquinação: superfície de saída (*rakeface*) e superfície de flanco (*clearance face*). A primeira, como é indicado, trata-se daquela que contacta diretamente com a peça e que define o corte, deslizando a peça segundo a mesma. A segunda é a que se encontra no lado oposto e impõe que a ferramenta não toque na superfície maquiada durante a revolução anterior. Os ângulos das faces têm particular importância no desempenho das ferramentas, sendo estes designados e enumerados por associação às mesmas. O ângulo de saída (*rake angle*) e o ângulo de folga (*clearance angle*) são medidos em relação a uma linha perpendicular (de forma correspondente) ao eixo de rotação da peça a trabalhar. À intersecção das faces, na ponta da ferramenta dá-se o nome de aresta de corte (*cutting edge*). No que

toca aos valores usados para o ângulo de corte, verifica-se que são normalmente usados ângulos de corte com valores de 5° ou 6° , o que se traduz num ângulo entre as faces de corte e o flanco da ferramenta de cerca de 90° . A ferramenta, para estes casos, costuma normalmente terminar numa nova face, nomeada de face de fim de folga (*end clearance face*), disposta sobre um ângulo que evita o contacto com as partes da peça já maquinadas. [27;29;30]

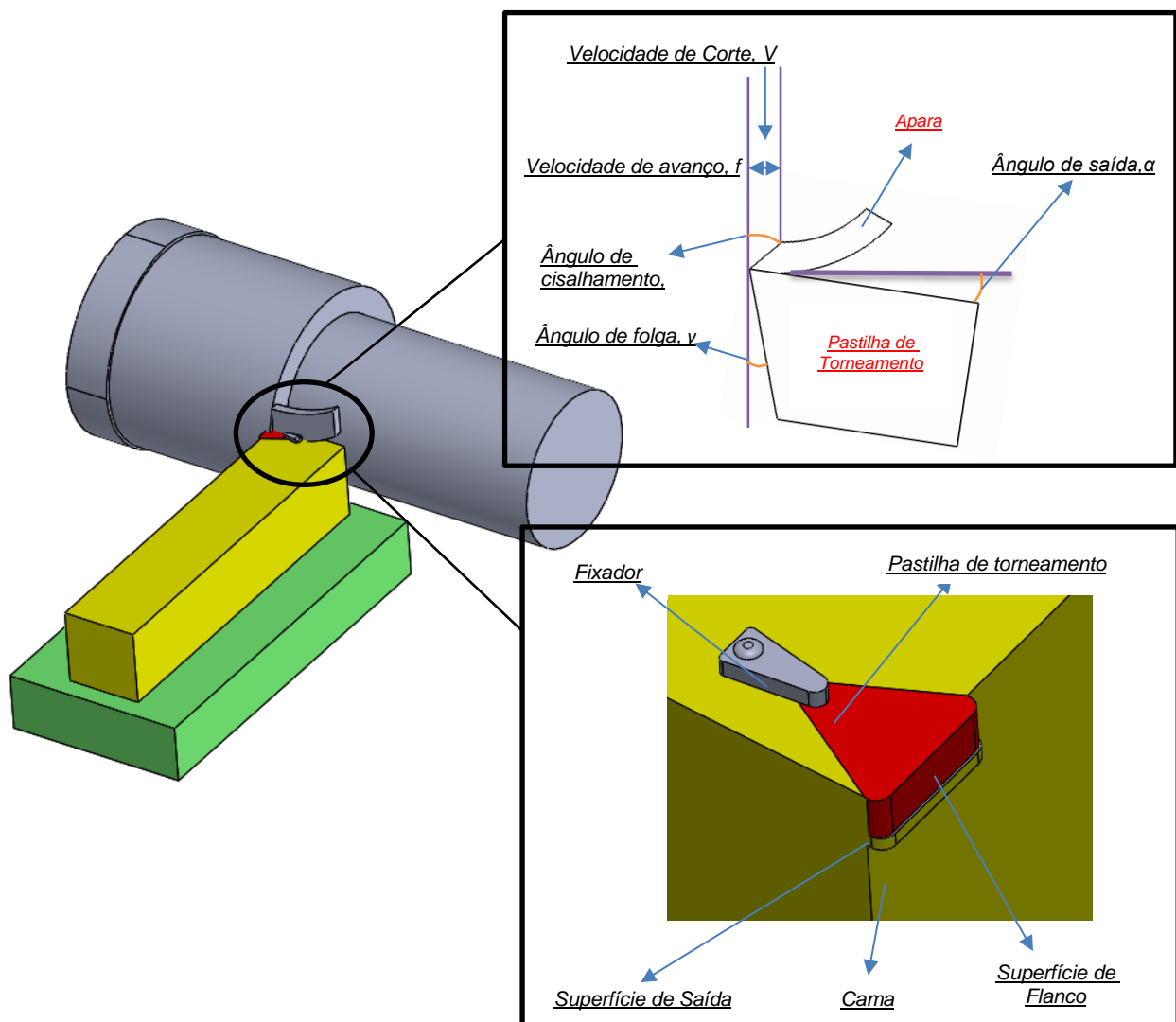


Figura 6- Esquematização e tipologia do torneamento (adaptado) [29]

Furação

O processo de furação consiste na execução de furos, de secção transversal com geometria circular, sobre a superfície de material. São utilizadas para isso ferramentas rotativas, que são pressionadas contras as superfícies de trabalho a velocidades de centenas

de rotações por minuto. Aquelas que mais frequentemente se encontram presentes nas variadas aplicações tratam-se das brocas duplas, que contêm duas arestas de corte (*ver figura 7*). As faces de corte são formadas por uma parte das flautas (*flutes*), sendo que o ângulo de corte é ajustado através do ângulo de hélice (*hélix angle*), que varia de acordo com o tipo de brocas e material a ser furado. O ângulo de hélice é máximo na periferia da broca e tende a diminuir na direção do centro da aresta de corte, que toma uma forma curva. As aparas resultantes do corte são transportadas ao longo das flautas, até à superfície, tendo portanto o ângulo de hélice de importância considerável, uma vez que deve garantir o fluxo da apana sem entaves e ao mesmo tempo garantir o corte, bem como resistência das flautas. Relativamente à velocidade de corte, verifica-se que esta toma o seu máximo na diâmetro exterior da broca, que define a circunferência exterior do furo, e que tende a diminuir em relação ao centro, como expectável. [29;30]

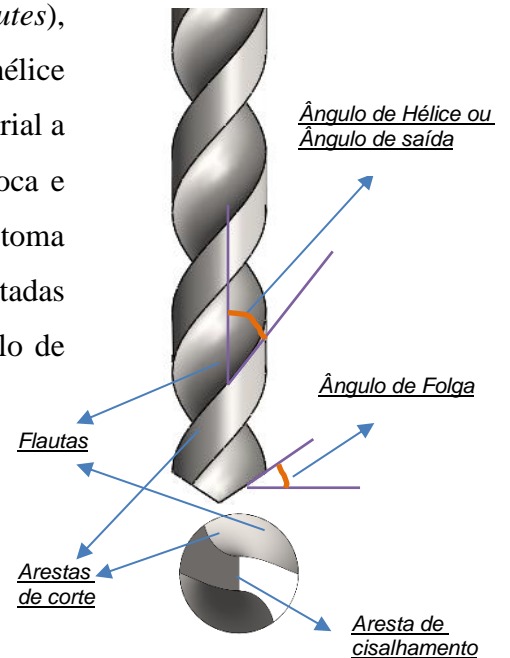


Figura 7- Esquemática e tipologia de uma broca dupla (adaptado) [31]

Fresagem

De todos os processos de maquinação disponíveis, a fresagem é aquela que permite a remoção de material de superfícies planas de forma mais eficiente, sendo para isso, recorrido a ferramentas dentadas rotacionais. Existem principalmente dois tipos de fresagem: a fresagem horizontal e a fresagem vertical, variando apenas a orientação da ferramenta do corte e toda a configuração de montagem (*ver figura 8*). O ação relativa ao corte é realizada através da penetração da ferramenta na superfície de material, que se encontra assente numa outra superfície designada por mesa (para o caso da fresagem horizontal) e que está animada de um movimento de translação unidirecional. Os principais parâmetros de corte constituem na velocidade de rotação da ferramenta (*spindle speed*), a velocidade de avanço da mesa (*table feed*), a profundidade de corte (*depth of cut*) e a direção de rotação da ferramenta (*rotating direction*). Todos eles influenciam o comportamento observado durante a maquinação, sendo que a profundidade de corte está inter-relacionada com a eficiência do processo (maior profundidade está aliada a uma maior taxa de produção). No entanto a

resistência do material, bem como a exigência do acabamento superficial pode condicionar a seleção dos valores relativos ao parâmetro. A direção de rotação influencia particularmente a remoção da aparas, sendo a direção no sentido contrário ao movimento da mesa benéfico no que toca a este ponto. O sentido de rotação em favor do movimento da mesa proporciona melhor acabamento superficial e é utilizado quando na presença de um componente de remover aparas na zona de saída. Existe ainda outra variante do processo, designada por “gang milling”, em que duas ou mais ferramentas são conjugadas, de modo a obter perfis complexos, com uma só passagem [29;32;33].

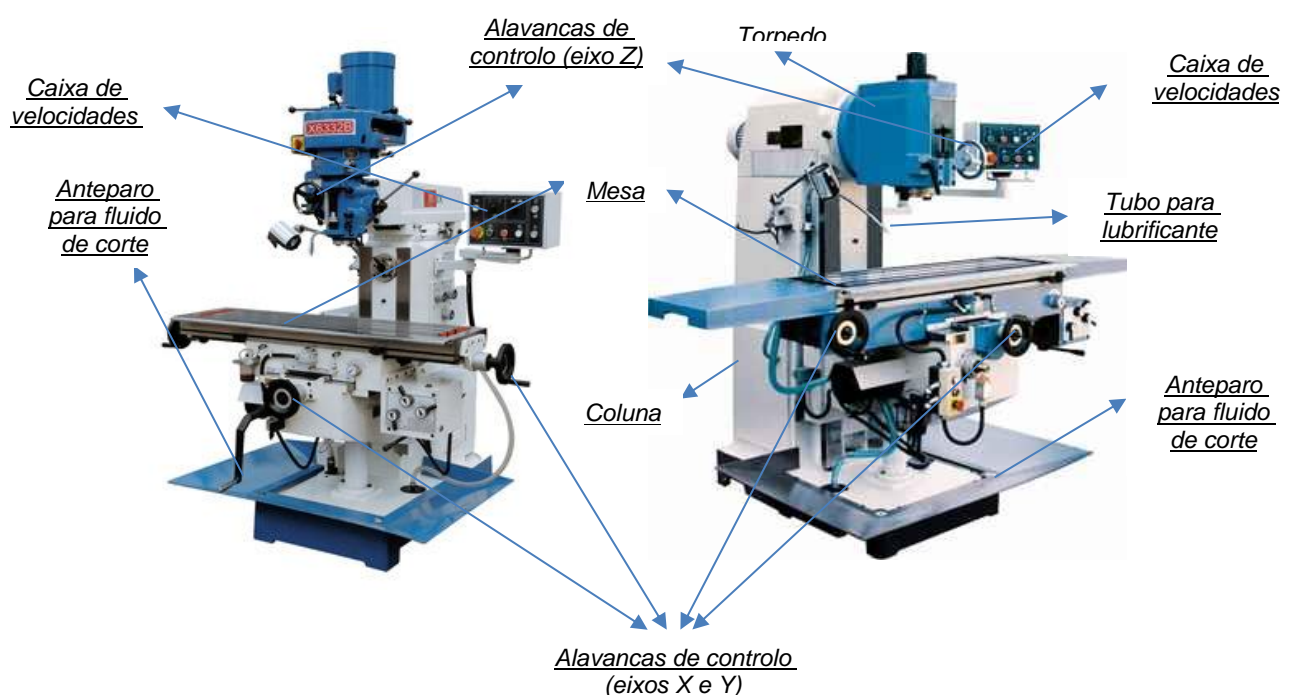


Figura 8- Máquina fresadora vertical (à esquerda), máquina fresadora horizontal (à direita) e seus constituintes (adaptada) [34-35]

2.4. Problemas na maquinação de Ligas de Titânio

Como já referido anteriormente as ligas de Titânio são bastante difíceis de maquinar e levam frequentemente à falha prematura das ferramentas de corte em qualquer um dos processos referidos acima. Alguns destes problemas, diretamente correlacionados com as propriedades inerentes ao material são listados a seguir:

1. A elevada dureza destas ligas, principalmente a altas temperaturas requer normalmente forças de contacto da ferramenta (*cutting forces*) de grande intensidade, o que leva a uma maior profundidade de corte [36]. O valor reduzido dos módulos de elasticidades conduz a uma trepidação significativa do conjunto peça-ferramenta, causada devido à elevada deflexão do material (aproximadamente o dobro de um aço ao carbono). Isto leva a um efeito de mola “*springback*” e consequente desgaste do flanco da ferramenta, surgimento de vibrações indesejadas, ressonância e temperaturas elevadas na zona de corte [36-37].
2. A baixa condutividade das ligas de Titânio (cerca de $7 W/m^{\circ}C$) contribui para o aparecimento de elevadas temperaturas e concentração de gradientes térmicos na zona de contacto favorecendo a degradação da superfície de trabalho e prejudicando a vida da ferramenta [38].
3. A elevada reatividade do titânio leva muitas vezes à adesão de material sob a forma metálica ou óxidos de características frágeis, o que provocam a diminuição da resistência à fadiga da superfície e o consequente aumento da probabilidade da sua danificação. A formação de solução sólida devido à difusão de elementos como oxigénio ou azoto para o interior do material, leva ao endurecimento da superfície, elevando as taxas de desgaste das ferramentas. Existe também o risco da apara soldar à ferramenta [38,39].
4. A apara criada na maquinação deste tipo de material é de espessura reduzida e descontínua (*ver figura 9*), devido à sua tendência de encruamento, por trabalho a frio. Este fenómeno leva a uma área de contacto com a ferramenta de tamanho reduzido (cerca de 1/3 da área de contacto para o caso do aço, tomando em conta a mesma velocidade de ferramenta e de avanço da peça). Leva ainda à ausência de *built-up-edge* (acumulação de material na aresta da ferramenta), que provoca um aumento do ângulo de cisalhamento e uma elevada concentração de tensões na aresta de corte, que em conjunto com a baixa condutibilidade térmica da peça, eleva as temperaturas na região de maquinação. [38,39, 40]

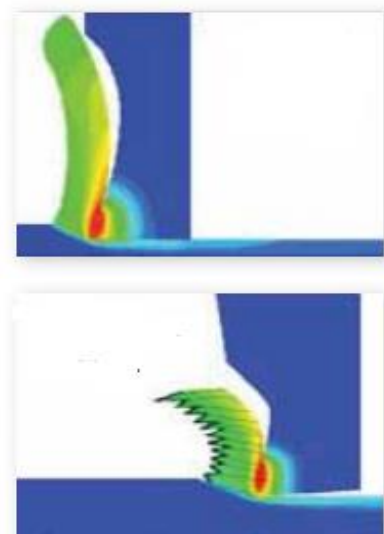


Figura 9-Formação da apara para o caso de uma liga de Alumínio (em cima) e de Titânio (em baixo) [41]

2.5. Ferramentas de Maquinação e Materiais utilizados

Desde que a maquinação em larga escala das ligas de titânio se tornou uma realidade, no final da década de 1940, vários tipos de materiais foram desenvolvidos para a incorporação nas ferramentas de maquinação [42]. Sendo já atestados e conhecidos os problemas inerentes à maquinação das ligas de titânio, o desenvolvimento de ferramentas tem sido focado em adotar soluções que amenizem a sua difícil maquinabilidade, começando pelas características das ferramentas a utilizar. Os tópicos pela qual a estratégia de desenvolvimento das ferramentas se guia são os seguintes:

- ✓ Aumento da resistência ao desgaste dos materiais, principalmente a altas temperaturas. Apesar de esta não poder ser considerada uma propriedade real, já que depende das características do ambiente de funcionamento, está relacionada com a dureza do material e com a sua condutividade térmica, sendo estes portanto dois dos parâmetros que devem a ser otimizados [43,44].
- ✓ Aumento da resistência da tenacidade à fratura, essencial para que a ferramenta resista aos choques e cargas impostas durante a maquinação, principalmente para taxas de avanços da ferramenta superiores e profundidades de corte mais elevadas [43]
- ✓ Aumento da produtividade, através do aumento da taxa de remoção de material, mantendo os parâmetros de corte fixos ou elevando-se o número de arestas de corte.
- ✓ Eliminação da vibração da ferramenta, que causa fenómenos de ressonância. Normalmente é este o fator que determina a taxa limite de remoção de material (não o ponto onde a potência debitada pela máquina atinge o máximo). Pode ser contornado usando ferramentas com excêntricos, que friccionam na peça e funcionam como amortecedor, ou através de um espaçamento irregular das flautas (para o caso da furação), impedido que a vibração ocorra numa frequência fixa e reduzindo deste modo fenómenos de ressonância [43]

No mercado atual, os materiais geralmente mais utilizados para a conceção de ferramentas para maquinação de ligas de titânio tratam-se das seguintes:

Aços Rápidos – Este tipos aços, surgiram nos anos 40 com necessidade de aumentar as velocidades de corte das ferramentas, insuportáveis pelos aços de elevado teor ao carbono. São ligas com composições químicas que variam de 0.67at.% a 1.3at. % de C, de 5 a 12at.% de Co, 3.75 at.% a 4.5 at.% de Cr, 0.3 at.% a 0,5 at.% de Mn, 4 at.% a 9 at.% de Mo, 2 at.% a 20 at.% de W, 1 at.% a 5 at.% de V. A adição de tungstênio e Cobalto tem como função principal a elevação da dureza a altas temperaturas, enquanto a adição crómio é usada para aumentar a resistência mecânica. A inclusão de vanádio contribui essencialmente para manutenção da ponta da ferramenta durante períodos de tempo superiores. Os aços rápidos são divididos em duas categorias: aços rápidos à base de molibdénio e aços rápidos à base de tungstênio, sendo que os primeiros têm a vantagem de possuir uma tenacidade à fratura superior e um preço mais reduzido. O segundo tipo apresenta maior resistência à corrosão em ambientes aquosos. Têm o inconveniente de perderem dureza significativa para temperaturas superiores a 600°. As suas propriedades são normalmente melhoradas com os mais variados revestimentos (visados posteriormente). Dependendo do trabalho a ser executado, os aços rápidos são economicamente mais vantajosos que os restantes opções e portanto amplamente usados [43,44,45].

Ligas fundidas não ferrosas- Este tipo de ligas são criadas a partir dos elementos de liga, adicionados aos aços rápidos. A ideia por de trás deste tipo de ferramenta reside no facto dos elementos presentes nos aços rápidos melhorarem significativamente as propriedades relativas ao corte, de tal modo, que é possível despende da parte ferrosa e criar uma nova família de ferramentas. A típica composição deste tipo de ligas é geralmente de 45%at de cobalto, 32%at de crómio, 21%at de tungstênio e 2%at de carbono. Estas ligas permitem a obtenção de ferramentas com dureza a altas temperaturas superior àquelas registadas nos típicos aços rápidos, tendo a vantagem de ser possível manter os valores de dureza de forma efetiva até temperaturas de 800°C. Por conseguinte permitem a imposição de velocidades de corte superiores. A desvantagem principal reside no facto deste material ser tipicamente frágil e por isso vulnerável a cargas de choque durante a maquinação. [43,44]

Carboneto de Tungstênio- Trata-se de uma composto, que consiste na junção de átomos de tungstênio e carbono, sendo obtidos através de metalurgia do pó. São sinterizados normalmente a temperaturas de cerca de 1000°C, depois da mistura ser compactada. Durante

a mistura são adicionados teores de cobalto, como agente agregador, de modo a formar um produto homogêneo e coeso. Este tipo de ferramentas permite atingir velocidades de corte 6 a 8 vezes superior às ferramentas de aço rápido e permitem atingir temperaturas de corte superiores a 1000°C. São materiais com elevada resistência ao desgaste, apesar de possuírem baixa condutividade térmica. Apresentam ainda um módulo de elasticidade cerca de 3 vezes superiores ao dos aços rápidos, tendo no entanto a desvantagem de se comportarem de forma frágil. Possuem ainda a vantagem de estarem relacionados com taxas de produtividade elevadas (tendo em consideração o parâmetro da velocidade de corte, para situações mais exigentes). Em situações em que são necessárias profundidades de corte de valor superior, é preferível o uso de aços devido ao risco de fratura aliado aos choques. Têm também a desvantagem de produzirem superfícies com acabamentos de qualidade inferior àquelas produzidas pelas ferramentas de aço [43,44].

2.6. Técnicas de Lubrificação e Melhoria de Maquinabilidade

Para além do desenvolvimento e otimização dos materiais que incorporam as ferramentas, a utilização de agentes exteriores para melhorar a maquinabilidade das ligas de titânio tem sido usado. Atuam principalmente na diminuição dos coeficientes de atrito na interface peça-ferramenta e na diminuição da temperatura gerada na zona de corte, funcionando como refrigerantes e reduzindo as taxas de desgaste das ferramentas [46,49]. Algumas das técnicas usadas na facilitação da maquinação das ligas de titânio listam-se a seguir.

Lubrificação convencional

O uso de lubrificantes líquidos é o recurso mais amplamente usado e também a primeira solução desenvolvida. Estes líquidos atuam principalmente na diminuição do coeficiente de atrito e no processo de difusão que pode ocorrer a alta temperatura, contribuindo para a diminuição do desgaste. Os líquidos lubrificantes são divididos em 3 categorias distintas: refrigerantes à base de óleo (minerais, vegetais ou animais), refrigerantes à base de gás comprimido e refrigerantes baseados em solução aquosa. Por questões de razão custo/benefício, a água é normalmente utilizada. No entanto em casos de maquinabilidade mais reduzida alguns aditivos são adicionados, formando uma solução

aquosa, de modo a aumentar as taxas de arrefecimento. Além do calor gerado devido à abrasão, a fricção inerente à vibração imposta na interface ferramenta-peça é também outro polo de geração de calor. Os refrigerantes à base de óleo, devido às suas propriedades viscosas favorecem esse amortecimento. No entanto, devido à capacidade térmica inferior das soluções aquosas estas são apenas usadas em condições de serviço menos exigentes e em materiais de maior maquinabilidade, como aços ao carbono, alumínio, magnésio, etc [46;48,50;51].

No caso dos refrigerantes à base de gás comprimido, que é normalmente sub-arrefecido, as aplicações estendem-se a aplicações mais exigentes, já que permitem maior penetração na interface ferramenta-peça. Além disso auxiliam igualmente na prevenção da oxidação, caso sejam usados gases que gerem um ambiente inerte, como o azoto ou argon. No caso dos fluidos líquidos, estes poderão ser aplicados por meio de banho, através de uma bomba de baixa pressão (que dispersa o fluido pela peça). Este método é principalmente eficiente a baixas velocidades de rotação ou a altas pressões. Pode ainda ser utilizado um sistema que injeta o fluido lubrificante diretamente na zona de corte, permitindo grandes velocidades de corte e elevada taxa de remoção de aparas (já que contribui para a sua separação). [52,53,54]

Lubrificação criogénica

A Lubrificação criogénica trata-se de um método de arrefecimento, utilizado nos processos de remoção de material em que são usados gases liquefeitos a baixa de temperatura, para proceder ao arrefecimento das peças a maquinar. Existem diversas técnicas criogénicas, sendo a mais comum o uso de *spray* criogénico, recorrendo normalmente a azoto líquido (N₂) ou dióxido de carbono líquido (CO₂). Este tipo de técnica oferece algumas vantagens relativamente aos fluidos convencionais, como o aumento significativo da dureza da ferramenta de trabalho e a redução do coeficiente de atrito. São particularmente eficientes na dispersão o calor gerado, o que leva à diminuição da temperatura na zona de corte e faz realçar as propriedades de resistência ao desgaste do material. A utilização desta técnica apraz ser usada para velocidades de avanço da ferramenta (*feed rate*) elevadas, em que devido à elevada deformação plástica e à elevada espessura da aparas, tendem a surgir na superfície temperaturas de valor superior [55-61].

Lubrificação por quantidade mínima de lubrificante (MQL)

Neste processo de lubrificação, uma pequena porção de lubrificante, envolvido num solvente à base de ar é utilizado, de modo a produzir um aerossol. O objetivo aponta à redução do desperdício de lubrificante, minimizando assim os custos relativos à lubrificação. Trata-se de uma técnica incluída na nova filosofia da maquinação ecológica. O processo contribui para a criação de um filme fino de lubrificante, reduzindo o atrito e transferindo o calor gerado para a apara. Este método tem a vantagem no facto das gotas de lubrificante evaporarem ao contactar com a zona de corte, o que permite eliminar manutenção e o tratamento posterior dos fluidos para alienação. Além disso, visto que as aparas produzidas não se encontram contaminadas com lubrificante, a sua reciclagem poderá ser feita de maneira fácil e sem necessidade de limpeza. É relatado que esta técnica poderá permitir melhorar parâmetros de maquinação e propriedades como a rugosidade da superfície, a temperatura de corte e o desgaste da ferramenta, mantendo ao mesmo tempo as forças de corte constantes. A mistura lubrificante poderá ser aplicada de forma externa à ferramenta ou de forma interna, com um sistema incorporado. [61-65]

Lubrificação com nano-partículas

A utilização de nano-partículas embebidas num fluido base é também uma técnica recorrente e tem como objetivo o aumento das propriedades térmicas do lubrificante, atuando na melhoria combinada da condutividade térmica, transferência de calor por convecção e transferência de calor com mudança de fase. Contribuem também para redução do coeficiente de atrito, ao minimizar efeito de desgaste na ferramenta, não tendo o inconveniente de gerarem entupimento dos canais de saída ou perdas de carga. Estudos apontam que a utilização de lubrificantes com nano-partículas poderá aumentar a transferência de calor entre 15 e 40% em relação à utilização de lubrificação convencional com o mesmo fluido base. A qualidade da superfície a ser maquinada poderá sofrer também uma melhoria considerável. De entre as nano-partículas utilizadas, destacam-se as partículas de bissulfureto de molibdénio, óxido de alumínio (Al_2O_3), óxido de nióbio (Nb_2O_5) e nanotubos de carbono (NTC) [67-71].

Outras técnicas

Maquinação a quente- Esta técnica é usada para facilitar a maquinação, e é particularmente eficiente a baixas velocidades de corte, taxas de avanço das ferramentas e forças de corte elevadas. Ao aquecer a superfície a ser maquinada, (normalmente abaixo da temperatura de recristalização) contribui para a redução das forças de corte, tornando o processo mais facilitado. Este processo tem também a vantagem de facilitar a formação da apara, minimizar os choques na ferramenta e conferir à peça uma boa superfície de acabamento. A desvantagem reside no facto da micro-estrutura dos materiais poder ser catastroficamente afetada devido ao aquecimento. [72-75].

Maquinação rotacional- Este tipo de maquinação consiste na introdução de um tambor envolvendo a ferramenta de corte, que pode ser movido através de uma fonte independente ou através do efeito das forças de corte. Através da rotação contínua, o desgaste da ferramenta pode ser minimizado, devido à mudança constante da posição de solicitação na aresta de corte [76-78].

Utilização de quebradores de Apara- A utilização de quebradores de apara, geralmente incluídos na geometria das pastilhas de corte (para o caso do torneamento) permite quebrar as aparas em pedaços de tamanho inferior, impedindo o seu enrolamento à volta da ferramenta. Deste modo a vibração é reduzida e a vida da ferramenta pode ser alargada. Os quebradores de apara contribuem também para a redução da resistência de corte. Uma resistência de corte de valor inferior poderá evitar o fenómeno de *chipping* e a fratura das arestas de corte, além de que poderá eventualmente reduzir a carga e o calor imposto à ferramenta, permitindo a redução do desgaste. [79-84]

Técnica de Ramping- Esta técnica consiste na mudança contínua da área de contacto entre a ferramenta e peça de trabalho, conseguida através da utilização de programação por Controlo Numérico. Através da utilização desta técnica é possível distribuir o desgaste da ferramenta ao longo da aresta de corte, diminuindo as concentrações de desgaste e o risco de ocorrência de *notching wear* (desgaste combinado da face de saída e de flanco, transversal à aresta de corte). [85]

2.7. Necessidade de Maquinação a Seco

Hoje em dia, verifica-se que os mercados mundiais são cada vez mais regulamentados no que toca às restrições ambientais, e portanto a necessidade de produtos e soluções *amigas do ambiente* em todas as vertentes industriais é evidente. No caso da maquinação, o impacto ambiental provocado principalmente pelo uso de lubrificantes à base de óleo, em específico para as técnicas que requerem grandes quantidades é bem conhecido. O objetivo no desenvolvimento de soluções é apontar para uma produção sustentável, que não comprometa o desempenho das ferramentas e que seja economicamente viável. A maquinação a seco e a dispensa de lubrificantes e emulsões, reduzindo a poluição que daí advem, pode ser a solução [86-88].

As suas vantagens como descritas são inúmeras, podendo ser mencionadas algumas, como: a não presença de água e atmosfera poluente; o facto dos detritos que resultam da maquinação poderem ser reciclados facilmente, sem necessidade de tratamento e limpeza dos despojos do fluido de corte; a inexistência de riscos para a saúde dos operários, relacionados com a respiração de vapores e gotículas dos lubrificantes; vantagem económica, uma vez que os fluidos corte representam cerca de 16% do custo processo de maquinação. Por outro lado, sem o recurso a qualquer medida que resulte na otimização do processo, a maquinação a seco é vista como altamente prejudicial à extensão da vida da ferramenta, contribuindo para o seu desgaste prematuro, principalmente devido às altas temperaturas sentidas na zona de corte. Surge então a necessidade da inclusão de revestimentos nas ferramentas de modo a elevar a sua resistência ao desgaste e alargar a sua vida a alta temperatura [86-88-90].

2.8. Introdução aos Revestimentos para Maquinação

A aplicação de revestimentos nas ferramentas de corte, surgiu devido à necessidade de otimizar as propriedades relativas ao corte dos materiais de base, que se revelaram em determinado momento insuficientemente capazes de suportar a crescente exigência das condições de maquinação. Por essa razão, constituem uma larga área de estudo e desenvolvimento no campo ciência de materiais. Os revestimentos atuam principalmente na melhoria das seguintes propriedades das ferramentas, todas elas apontando à elevação do tempo de vida útil da ferramenta [91]:

- ✓ Dureza – O aumento dos valores de dureza das superfícies é vista pelos variados autores, como a forma mais eficaz de aumentar o tempo de vida das ferramentas, havendo de forma espectral uma relação direta entre as vidas das ferramentas e a dureza da superfície.
- ✓ Resistência ao desgaste- Esta propriedade traduz-se na capacidade da ferramenta resistir à abrasão. Como referenciado anteriormente, depende das condições e do sistema de funcionamento. Apesar de estar diretamente relacionada com a dureza, determinados materiais com dureza superior podem ser otimizados através da adição de determinados elementos que melhoram a sua tenacidade à fratura
- ✓ Efeito Lubrificante- Um elevado coeficiente de atrito é responsável por um aumento generalizado da taxa de transformação da energia cinética da ferramenta em energia térmica, elevando as taxas de desgaste e encurtando o tempo de vida dos revestimentos. O coeficiente de atrito poderá ser diminuído, através de agentes exteriores lubrificantes mas também através da dopagem dos revestimentos com elementos lubrificantes que promovem baixo atrito durante o contato.
- ✓ Temperatura e resistência à oxidação- A temperatura de oxidação, avalia a temperatura a partir do qual o revestimento começará a degradar-se, através de um fenómeno de oxidação. Em alguns tipos de aplicação os óxidos formados poderão contribuir para a diminuição do coeficiente de atrito e elevar a dureza do revestimento.
- ✓ Resistência a adesão de material – Esta propriedade permite que a apanha resultante do corte não adira ao revestimento, através da redução da reatividade entre a peça e a ferramenta. O efeito de adesão reflete-se na formação de apanha aderente à superfície da ferramenta de corte, comum em materiais não ferrosos, que pode levar ao desgaste da ferramenta e a problemas de tolerância na peça. Uma elevada resistência à adesão é particularmente importante em condições onde a lubrificação se torna difícil e em que a remoção da apanha constitui um problema maior, contribuindo deste modo para a sua resolução.

As propriedades referidas, para além de serem determinadas pelo tipo de revestimentos, são igualmente dependentes do processo de deposição utilizado [92].

2.9. Introdução aos Revestimentos para Maquinação

Os revestimentos utilizados em aplicações de maquinação são depositados mediante processos de deposição atômica, isto é deposições que se processam, átomo a átomo. As duas grandes variantes de processos de deposição atômica são os processos de CVD (deposição química em fase de vapor) e PVD (deposição física em fase de vapor). [93]. Neste documento o foco reside no fabrico de revestimentos com recurso à segunda técnica de deposição. As deposições por PVD são realizadas em vácuo, onde é gerado um plasma. De modo a que o processo ocorra, o alvo e os substratos são transformados em um polo elétrico (ou eléctrodo), através da sua ligação a uma fonte de tensão (*ver figura 10*).

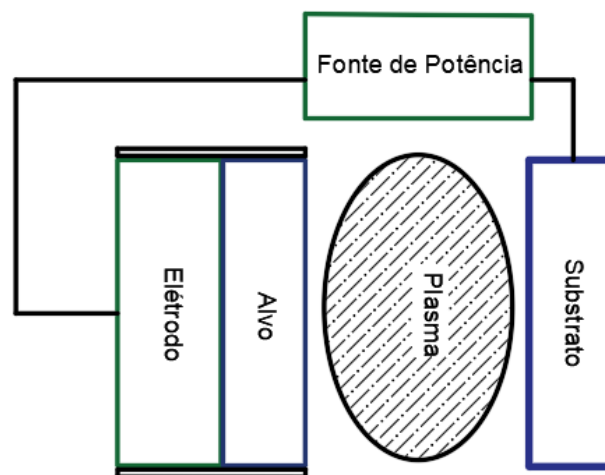


Figura 10-Esquematização simplificada de um sistema de Pulverização catódica

Deste modo, através de uma criação de uma tensão suficientemente elevada e da manutenção de uma pressão reduzida no interior, a ionização da atmosfera presente na câmara é possível, aplicando uma descarga elétrica. A injeção de átomos do alvo acontece devido ao seu bombardeamento, em que se recorre normalmente a iões de gases de massa atômica elevada e de características inertes (de modo a evitar reações indesejadas). Para além da qualidade do revestimento se encontrar dependente do processo de deposição utilizado, depende igualmente dos diversos parâmetros de deposição, entre eles o tipo de fonte de tensão, a potência fornecida, a pressão de deposição, o tipo de gás utilizado, da distância do substratos aos alvos ou o facto de o substrato se encontrar ou não polarizado [94]. De maneira a que se obtenha a ionização da atmosfera no interior da câmara e a formação de plasma, poderão ser utilizadas diversos tipos de fonte de tensão, entre as quais

se destacam as fontes de corrente contínua, fontes de corrente pulsada e fontes de radio frequência. A utilização de fontes DC constitui uma técnica simples e permite a fácil utilização em ambientes laboratoriais e industriais. Permite também o fácil controlo dos parâmetros de deposição e a utilização de pressões reduzidas. Para materiais semicondutores ou isolantes a utilização de fontes de corrente continua não é conveniente, pois pode ocorrer o carregamento do alvo, dificultando o processo de ejeção. O processo de radiofrequência surge com a necessidade de resolver esse problema, que ao aplicar um potencial alternado permite a fácil injeção desses compostos. Um dos desenvolvimentos à técnica de pulverização consistiu na introdução de um magneto no cátodo onde são colocados os alvos, de modo a existir confinamento dos eletrões. O seu objetivo é evitar a dispersão de eletrões na câmara, maximizando a eficiência da ionização e aumentando também a taxa de deposição. A utilização de magnetrão auxilia assim na manutenção dos eletrões nas áreas próximas ao alvo, produzindo-se um maior número de iões e aumentando a densidade de plasma no alvo. Com a introdução do magnetrão as pressões requeridas na câmara de deposição são substancialmente menores, já que as espécies têm maior probabilidade de ionização. A maioria das técnicas usa como gás inerte ionizado, o argon (Ar), pela excelente relação qualidade preço que apresenta [94,95-97].

Pulverização Catódica Reativa

A pulverização catódica reativa permite a deposição de compostos moleculares, como óxidos, nitretos ou carbonetos, através da introdução de um gás reativo na câmara de deposição. O plasma, formado pela ionização do gás inerte intervêm na ativação do gás reativo, através da excitação ou dissociação do mesmo, que de seguida reage com o material ejetado do alvo. O controlo da estequiometria dos filmes depositados é possível através do controlo da pressão parcial do gás inerte, do gás reativo e das potências aplicadas aos alvos. [98]

2.10. Introdução aos Revestimentos TiN

A primeira geração de revestimentos PVD aplicados a ferramentas de corte para maquinação de ligas de titânio surgiu na década de 80 com os revestimentos do sistema TiN (Nitreto de titânio). Este revestimento possui baixa densidade (5.22 g/cm^3) e elevado ponto

de fusão (2930°), sendo inicialmente desenvolvido como uma monocamada. Estes revestimentos apresentam uma coloração dourada, possuem uma excelente adesão aos substratos, elevada dureza (15-25 GPa) e conseqüentemente permitem a redução do desgaste por abrasão, para além da redução do coeficiente de atrito (0.65). Nessa medida, este sistema permitiu a diminuição das potências aplicadas, superfícies com acabamento superior, maior produtividade e menor custo de manutenção. É estimado que este tipo de revestimentos consigam aumentar o tempo de vida útil das peças em 10 vezes. A sua principal limitação reside na sua resistência à oxidação (~500°) que leva rapidamente à sua degradação quando temperaturas superiores a 500°C lhe são impostas. Como forma de resolver estes problemas vários elementos de maior resistência à oxidação foram sendo adicionados a este sistema tais como o Si, Al e C, com intuito de otimizar as propriedades, não só mecânicas, como de carácter térmico e permitir uma maior fiabilidade da ferramenta a altas temperaturas. [99-107]

Outra estratégia que foi estabelecida para este tipo de revestimentos tratou-se da inclusão da tipologia de multicamadas, que contribuiu para o incremento dos valores das propriedades mecânicas, através do bloqueamento da propagação de fendas e da sua deflexão. Quando as espessuras das camadas são de tamanho reduzido o *efeito de supermalha* poderá surgir, que resulta na elevação substancial dos valores das propriedades mecânicas dos revestimentos. Este efeito é conseguido devido ao bloqueamento das deslocações na interface das camadas, motivado pelo surgimento de campos de tensões variados e pela diferença entre parâmetros de malha e módulos de elasticidades das camadas. [108-109]

A introdução e progresso no desenvolvimento de revestimentos com estrutura nano-compósita levaram ao surgimento de outra vertente no desenvolvimento de revestimentos; os revestimentos nano-estruturados. Estes revestimentos focam-se nos “3S” dos seus componentes (*size, shape, structure* – tamanho, forma, estrutura) e o seu aprofundamento é atribuído à crescente evolução dos processos de deposição. O objetivo primordial é a obtenção de estruturas que permitam o bloqueio das deslocações, sendo necessário produzir grãos de dimensões compreendidas na gama 5-10 nm. Estes grãos são por norma embebidos numa matriz de material amorfo, que possibilita a produção de revestimentos muito duros. No entanto existe igualmente um compromisso na redução de tamanho de grão, já que revestimentos com tamanho de grão inferior a 5 nm são amorfos, levando à degradação das

propriedades mecânicas. O mesmo acontece com a espessura das camadas com configuração em multicamada, em que a máxima espessura atingida e desejável deve ser compreendida entre 5-10 nm, para possibilitar o *efeito de super-malha* e conseqüentemente gerar durezas super-elevadas. É também observada a elevada resistência à corrosão e durabilidade deste tipo de revestimentos. Os revestimentos TiN foram também incluídos no processo de desenvolvimento de revestimentos nano-estruturados, com variantes como TiSiN, AlTiSiN e TiBN. [109-110]

De modo a organizar e sumarizar em categorias, os revestimentos depositados por PVD, incluindo os revestimentos de base TiN, poderão dividir-se em: revestimentos monolíticos, revestimentos monocamada e revestimentos nano-estruturados.

2.11. Revestimentos Monocamada

Os revestimentos em monocamada, sendo a primeira configuração de revestimento que foi desenvolvida, foram primeiramente usados não só na forma simples TiN mas também posteriormente sob a forma de outros revestimentos, como é o caso dos revestimentos do tipo CrN, ZrN e Ti(CN). Foi atestado, que estes sistemas, nomeadamente o sistema CrN, exhibe comportamentos semelhantes ao sistema TiN, no que toca à resistência ao desgaste, no entanto com valores superiores de resistência à oxidação e adesão. Por outro lado o sistema ZrN oferece propriedades mecânicas, resistência ao desgaste e à corrosão superiores aos revestimentos TiN. Além disso ao se adicionar carbono como elemento dopante, formando revestimentos do tipo Ti(CN) contribuiu-se essencialmente para o aumento da dureza do revestimento (para cerca de 3000HV) e redução do coeficiente de atrito (0.45). Foi constatado no entanto uma redução da temperatura de oxidação para 400°C com adição de C. [111-112]

Um dos marcos mais importantes no desenvolvimento dos revestimentos do sistema TiN foi a introdução de novos elementos no sistema, potenciado devido à crescente necessidade de velocidades de rotação das ferramentas superiores, que levaram a um aumento significativo nas temperaturas de corte, promovendo uma diminuição da dureza, bem como intensificando os mecanismos de oxidação. A vida das ferramentas ficaria, deste modo limitada e de forma conseqüente, acarretando custos acrescidos. Desta forma foi possível o desenvolvimento de sistemas ternários e quaternários, entre os quais se destacam

os variantes TiAlN e AlTiN (este último para quantidades de alumínio superiores a 50%).[113-115]

O surgimento destes tipos de revestimentos teve um impacto bastante profundo na extensão prática do uso genérico dos revestimentos em maquinação. A introdução de alumínio na rede do TiN permitiu reduzir o seu parâmetro de *malha* (variando na mesma proporção da estequiometria do elemento), possibilitando estruturas mais compactas e com maior dureza. Além disso a habilidade por parte do alumínio de formar uma camada de óxido permitiu aumentar consideravelmente a resistência à oxidação a altas temperaturas, possibilitando assim expandir o uso das ferramentas para gamas de temperaturas superiores (*ver figura 11*). A camada de óxido é tendencialmente formada para temperaturas superiores a 700°C, em que se constata numa ligeira elevação de dureza, que decai seguidamente devido à mudança de estrutura atômica (fase fcc-AlN para fase hcp-AlN) – *ver figura 11*. Os revestimentos do tipo TiAlN são caracterizados pela sua cor violeta e as suas características permitem a sua utilização em condições estáveis para temperaturas até 800 °C, conferindo às superfícies durezas médias de 2800 HV e coeficientes de atrito de 0.70. Os revestimentos AlTiN, por sua vez apresentam normalmente uma cor preta, e durezas superiores, podendo atingir os 4500 HV. O atrito resultante neste revestimento é também menor, com coeficientes que podem chegar até ao valor de 0.45. Devido à sua elevada dureza e baixa tenacidade à fratura o fenómeno de delaminação nas ferramentas pode constituir um problema. [112-114]

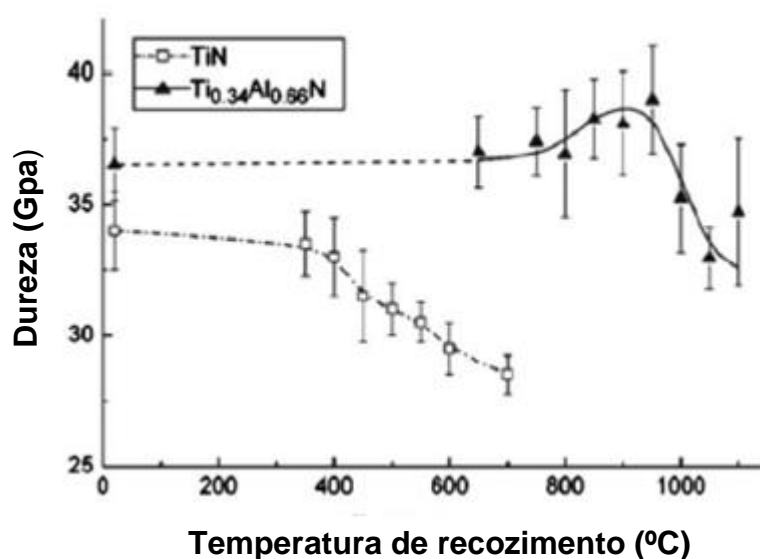


Figura 11-Comparação da dureza dos revestimento TiN e TiAlN em função da temperatura [114]

De modo a aumentar a performance dos revestimentos durante a maquinação, nomeadamente o seu comportamento tribológico, foram adicionados novos elementos. A introdução de elementos como o silício, formando revestimentos do tipo TiSiN, permitiu o aumento substancial da dureza em relação ao revestimento de referência TiN. Foi notado, no entanto, que para concentrações de silício superiores a 5 at.%, a taxa específica de desgaste e o coeficiente de fricção sofre um aumento brusco, devido ao surgimento de mecanismos de falhas de adesão (ver figura 12 e 13) [115].

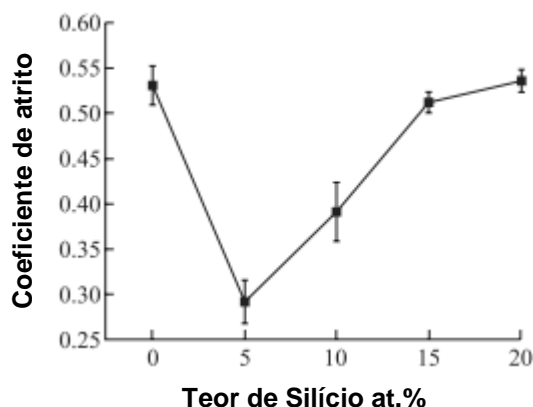


Figura 12- Variação da coeficiente de atrito em função do teor de silício para um revestimento na forma $Ti_{(1-x)}Si_xN$ [115]

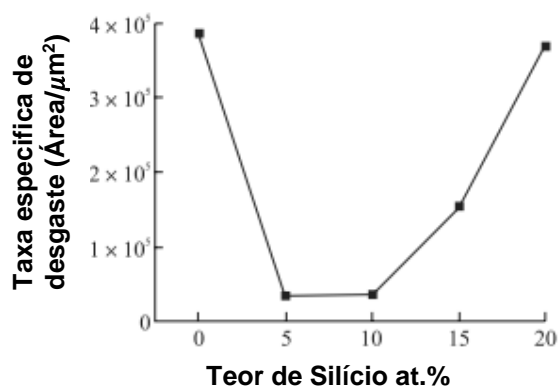


Figura 13- Variação da taxa específica de desgaste com o teor de silício para um revestimento na forma $Ti_{(1-x)}Si_xN$ [115]

O desempenho dos revestimentos TiAlN foi também melhorado com a introdução de elementos como o crómio (Cr), ítrio (Y), boro (B) e vanádio (V). A adição de vanádio (V) e boro (B), permite um aumento de dureza e o aprimoramento do comportamento tribológico dos revestimentos. Por sua vez devido à introdução de crómio (Cr) e de pequenas quantidades de ítrio, foi notada uma melhoria na resistência à oxidação e estabilidade dos revestimentos até 900 graus [116-119].

2.12. Revestimentos Multicamada

Os revestimentos multicamada, surgiram da necessidade de combinar propriedades e funções de diferentes tipos de revestimentos num só, sendo portanto um tipo de arquitetura bastante versátil e que oferece um solução otimizada para maquinação em condições mais extremas. Vários tipos de configuração podem ser adotados, nomeadamente um sistema multicamada combinando fases nano-cristalinas e fases metastáveis. Os efeitos combinados podem ser visíveis na melhoria de propriedades como a dureza, tenacidade à fratura ou

resistência oxidação, apresentando de forma lógica características superiores às dos revestimentos contendo os mesmos elementos, depositados como monocamada. Várias arquiteturas foram testadas para os revestimentos multicamada, com destaque para o esforço realizado pelo “*Advanced Coatings and Surface Engineering Laboratory*” - (ACSEL) localizado na escola de Minas do Colorado, onde foi desenvolvido uma disposição otimizada para os sistemas multicamada depositados atômica [120-123]. A deposição de revestimentos multicamada consistem nas seguintes etapas:

1. A modificação da superfície do material de base onde o revestimento será depositado, através da nitruração a plasma ou cimentação para endurecimento da superfície.
2. Deposição de uma inter-camada, entre a o substrato e o sistema de camadas, de modo a melhorar a adesão do revestimento ao substrato. São usadas normalmente inter-camadas de crómio ou titânio (*ver figura 14*).
3. A deposição de uma camada de gradiente (normalmente depositada com teor crescente do elemento usado para envenenamento do alvo), com o objetivo de acomodar tensões residuais e diferenças de dureza (*ver figura 14*).
4. Deposição do filme final (*ver figura 14*).

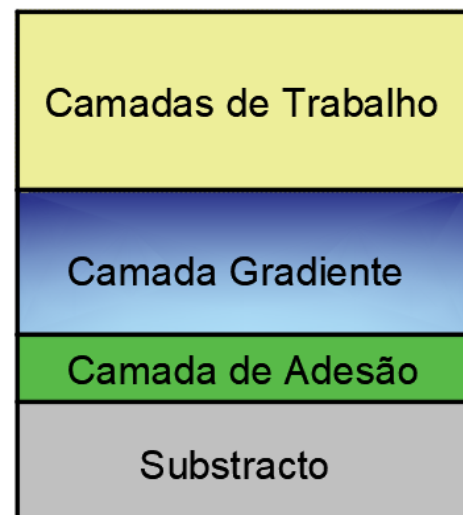


Figura 14- Figura ilustrativa da arquitetura normalmente utilizada para fazer crescer os revestimentos multicamada

A funcionalidade do revestimento fica assim dependente da ação conjugada de todas as camadas. À espessura combinada de duas camadas num revestimento em multicamada dá-se o nome de período. Foi reportado, em estudos prévios, que a utilização de revestimentos em multicamada, poderá resultar num aumento de até 250% na dureza, em relação a revestimentos monocamada da mesma espécie como no caso, por exemplo, do sistema multicamada TIN/VN.[124] Os requisitos para que o feito *supermalha* se manifeste são os seguintes:

1. A diferença entre os módulos de elasticidade das diferentes camadas deverá ser um valor elevado;
2. Os elementos que constituem as camadas deverão ser miscíveis;

3. As camadas deverão apresentar superfícies coerentes e parâmetros de malha de valores diferentes;

A utilização de revestimentos constituídos por camadas nanométricas, confere aos revestimentos novas propriedades, para além das já apresentadas pelas monocamadas que o constituem. A juntar à ampliação dos valores de dureza devido ao efeito *super-malha* pode-se juntar outras melhorias, nomeadamente resistência à corrosão (registado, por exemplo no caso dos revestimentos CrN/NbN [125]). A combinação de ações resulta, num menor desgaste das ferramentas e a diminuição das forças de corte, em relação aos revestimentos convencionais em monocamada, como é visível na *figura 15*.

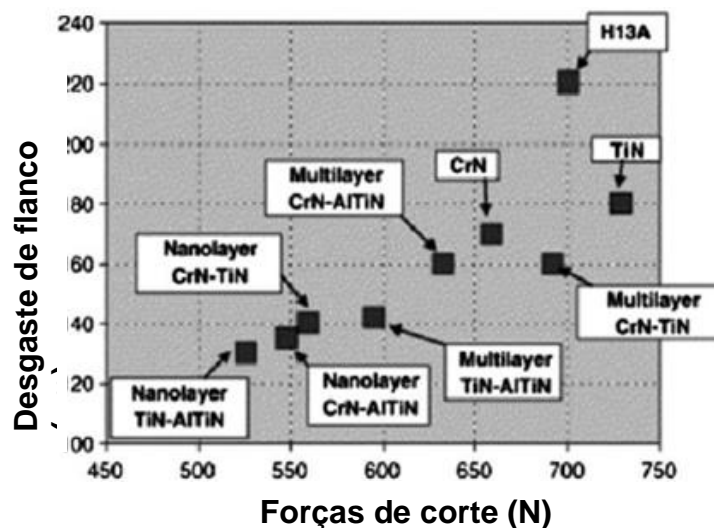


Figura 15- Variação de desgaste de flanco com as forças de corte, para vários revestimento monocamada e multicamada [126]

2.13. Revestimentos Nano-estruturados

O conceito de revestimento nano-estruturado surgiu pela primeira vez nos trabalhos de Veprek, em que se descreve que o efeito do aparecimento de estruturas amorfas em filmes cristalinos resultou no aumento do módulo de elasticidade dos revestimentos. Os filmes consistem em fases amorfas segregadas, com espessura compreendida entre 0.3 e 3 nm que envolvem uma fase cristalina com tamanho de grão que varia entre 2 a 5 nm . Este efeito leva a obtenção de filmes com elevada dureza já que este arranjo bloqueia o movimento das deslocações. Estes revestimentos têm também a capacidade para defletir a propagação de fendas, o que lhe confere uma elevada resistência à fratura.. As propriedades para além de

dependerem da composição química são também dependentes da relação de tamanho entre os grãos cristalinos e a fase amorfa. [127,128]

Como fase cristalina são usados por norma nitretos, como são os casos dos compostos TiN, VN, ZrN, W₂N, e Si₃N₄ para a fase amorfa. Foi verificada uma melhoria de propriedades para estes compostos, com a inclusão da fase amorfa. Para o caso do sistema nc-TiN/a-Si₃N₄ (ver figura 16), foram registadas durezas superiores a 50 GPa e módulos de elasticidade de valores superiores a 500 Gpa, combinando também a resistência à oxidação para valores superiores a 800°C [127,128]

Um marco importante no desenvolvimento de revestimentos nano-estruturados tratou-se do surgimento de revestimentos adaptáveis, vulgarmente designados de revestimentos adaptativos- *efeito camaleão*. Através de processos de difusão e em alguns casos formação de novas fases, uma camada de baixo atrito é formada no topo do filme capaz de baixar o coeficiente de atrito. Um exemplo que pode ser referenciado, são os revestimentos à base de vanádio.

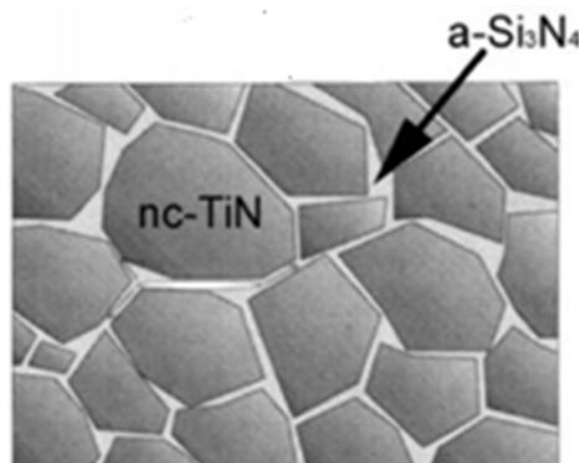


Figura 16- Micro-estrutura do nanocomposto nc-TiN/a-Si₃N₄ [127]

2.14. Revestimentos Auto-lubrificantes e Problemática

Os revestimentos auto-lubrificantes resultam no culminar do desenvolvimento da maquinação a seco, e representam um novo paradigma na maquinação. O desenvolvimento de revestimentos adaptáveis às condições de maquinação, que combinam o efeito da lubrificação e a resistência ao desgaste a temperaturas elevadas é conseguido através da formação de uma camada lubrificante na superfície do filme. Devido ao baixo atrito

promovido por estas fases na superfície dos filmes, a temperatura de trabalho sofre uma diminuição, permitindo aumentar o tempo de vidas útil das ferramentas.

Alguns lubrificantes sólidos tratam-se de compostos formados por longas camadas de átomos altamente compactas e ligadas através de ligações secundárias (*Van-der-Waal*). Esta estrutura permite o deslizamento relativo das camadas, paralelas à direção de sollicitação, através do movimento das camadas interiores do revestimento (deslizamento intra-filme)- ver figura 18. A ação é ainda conjugada com a formação de um filme de partículas (filme de transição) na ferramenta de maquinação, que contribui para o ajustamento da velocidade do deslizamento (deslizamento inter-filme)- ver figura 17. [133]

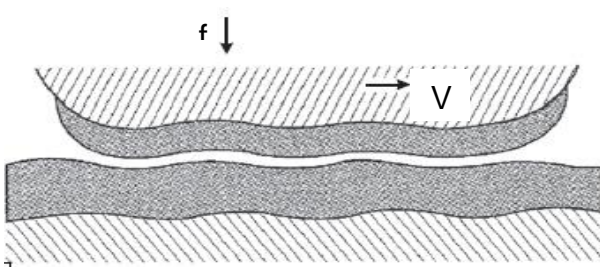


Figura 17- Deslizamento inter-filme (adaptado)
[133]

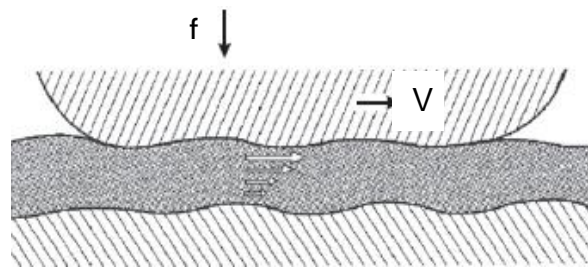


Figura 18- Deslizamento intra-filme (adaptado)
[133]

Os revestimentos auto-lubrificantes que mais se encontram difundidos são os revestimentos de grafite, MoS_2 e nitreto de boro de estrutura hexagonal (BN). As propriedades lubrificantes e conseqüentemente a taxa de desgaste e coeficiente de atrito destes revestimentos são dependentes das condições de maquinação. Verifica-se, por exemplo que para o caso do revestimento de MoS_2 , a presença de humidade poderá induzir de forma brusca o aumento do coeficiente de atrito. A principal desvantagem à utilização deste tipo de revestimentos trata-se da difícil manutenção da integridade dos filmes a alta temperatura, devido à redução da resistência à oxidação e a dificuldade em reter os filmes sobre as superfícies. [134]

Metais como fase lubrificante

A descoberta das propriedades dos lubrificantes das espécies metálicas, para as quais contribuem a elevada plasticidade e a reduzida resistência a forças de corte, foi outro ponto importante no avanço dos revestimentos auto-lubrificantes, que são alvo de destaque neste trabalho. O efeito de lubrificação é obtido através da difusão das espécies de metal, para a superfície, com a ativação da temperatura, em que se garante a redução do coeficiente de

atrído. Verifica-se no entanto, que o controlo da difusão do metal é ainda de difícil execução, já que com a subida da temperatura este tende a desaparecer rapidamente do revestimento, perdendo-se a fase lubrificante. O objetivo na utilização deste tipo de revestimentos é assim controlar de forma efetiva a difusão da fase lubrificante, de modo a garantir a manutenção das propriedades do revestimento e reduzir a taxa de desgaste, por um período de tempo máximo. O desenvolvimento de um novo revestimento auto-lubrificante ecológico, em que a fase lubrificante seja adequadamente controlada, pode revelar-se como a solução para o uso de velocidades de maquinação elevada em ligas difíceis de maquinar, como é o caso das ligas de titânio. [135-139]

O caso do revestimento TiSiN/TiN(Ag)

Neste projeto o uso da prata (Ag) como elemento lubrificante é motivada pelas suas propriedades lubrificantes ao longo do espectro de temperaturas. O ponto de fusão deste elemento é 960°C, e permite a utilização em regime de condições de maquinação extremas. Um dos métodos para o controlar a difusão do elemento lubrificante é a utilização de barreiras anti-difusão, através do uso de configurações multicamada. Nesse sentido, uma possível hipótese será a utilização de uma arquitetura de revestimento, em que uma das fases servirá como barreira à difusão. O uso de um revestimento TiSiN/TiN, na forma de multicamada ou na forma de revestimento nano-estruturado em que a fase cristalina é composta por TiN embebida numa fase amorfa Si-N, poderá ser a solução para controlar a difusão. A fase Si-N atua como barreira, tanto nas fronteiras de grão, como em camada e o seu efeito é controlado através do valor da sua espessura ou da relação dos tamanhos das fases do nano- composto (grãos de TiN e fase amorfa Si₃N₄). Neste trabalho é tratado o caso da solução em multicamada.

Óxidos lubrificantes

O facto da utilização dos revestimentos convencionais não ser possível em condições de altas temperaturas, sem recorrer a técnicas de lubrificação, levou ao desenvolvimento de soluções de revestimentos em que resistência à oxidação seja induzida pela combinação de elementos internos com o oxigénio. Nessa perspetiva a utilização de óxidos com baixas resistências ao cisalhamento, estabeleceu-se como uma alternativa. [140]

O efeito de lubrificação dos óxidos é devido ao seu potencial iónico elevado, que evita a interação entre catiões, conseguido devido à atração próxima de aniões, que funcionam como barreira. Estes óxidos geralmente possuem elevada plasticidade e baixas temperaturas de fusão. Foi reportado que a combinação de dois tipos de óxido forma novos compostos com defeitos planares, designadas de fases *Magnéli*. Dois exemplos normalmente dados como referência tratam-se da combinação de óxidos de molibdénio (Mo), de tungsténio (W) e de titânio (Ti). Os óxidos de molibdénio apresentavam uma estrutura na forma $\text{Mo}_n\text{O}_{3n-1}$ ou $\text{Mo}_n\text{O}_{3n-2}$, enquanto os óxidos de titânio apresentam estruturas na forma $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ ($4 \leq n \leq 9$) (para estequiometrias na gama $\text{TiO}_{1.7-1.9}$).

O caso do revestimento TiSiN/VN

O efeito anterior descrito foi também noticiado em óxidos de Vanádio para estequiometrias na forma, $\text{V}_n\text{O}_{2n-1}$ com $4 \leq n \leq 8$, na qual se destaca o exemplo V_2O_5 , que devido a defeitos na estrutura registam reduções elevadas no coeficiente de atrito. Estes óxidos podem também aparecer sob a forma de VO, V_2O_3 , VO_2 , através dos diferentes estados de oxidação do vanádio (V^{2+} to V^{5+}) ou através de mistura de estados de oxidação como V_6O_{13} (mistura de V^{4+} e V^{5+}) – ver *figura 19*. A formação de determinado tipo de óxido é dependente da composição atómica de oxigénio e da temperatura, como é mostrado no diagrama de fases presente na *figura 19*. A estrutura do óxido V_2O_5 cristaliza em sistemas ortorrômbicos. A sua criação envolve a formação de estruturas em forma de pirâmide quadrangular contínuas e que resultam em camadas paralelas ao plano (001) -ver *figura 20*. Estes planos contêm energias de ligação fracas e permitem o seu fácil deslizamento, tal como acontece em outros lubrificantes sólidos comuns (caso da grafite). Estes óxidos têm ainda a vantagem de possuir uma temperatura de fusão de valor baixo (cerca de 680°C), permitindo o seu uso como lubrificante líquido. Devido à combinação de propriedades a incorporação de vanádio em revestimentos para maquinaria tornou-se uma opção viável, como auto lubrificante, apesar do seu controlo para a superfície ainda não ter sido completamente bem-sucedido. [147-149]

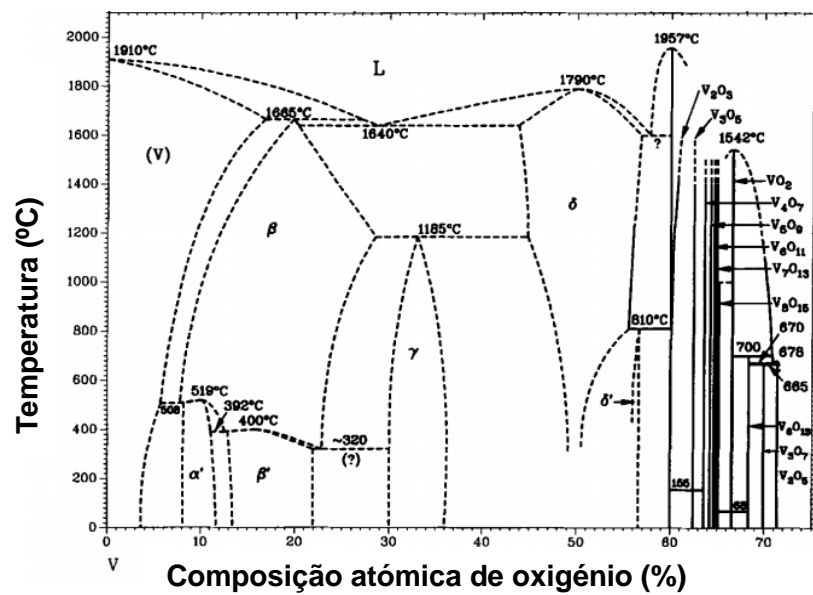


Figura 19- Digrama de fase O-V (sistema condensado, pressão de 0.1 Mpa)
[150]

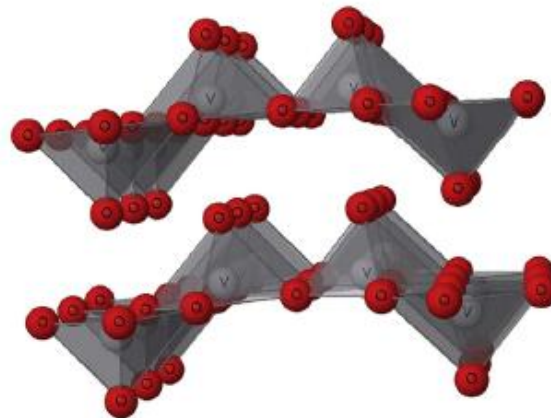


Figura 20- Ilustração da estrutura lamelar e pirâmides formadas pelo óxido V_2O_5 .
[151]

Tal como descrito para o caso do uso de metais como elemento lubrificante, o controlo da difusão do vanádio para as superfícies de deslizamento constitui também um problema. O uso de barreiras difusão é assim equacionado e para isso a utilização de uma arquitetura multi-camada TiSiN/VN é proposta, combinando as suas propriedades de resistência ao desgaste (já vistas acima), com o efeito auto lubrificante.

OBJETIVO

O objetivo deste trabalho trata-se da deposição e caracterização dos revestimentos auto-lubrificantes, em multicamada com diferentes configurações de camadas: i) o sistema TiSiN/VN onde se varia a espessura da camada de TiSiN e ii) o sistema TiSiN/TiN(Ag) depositado com teores crescentes de Ag. No primeiro caso o objetivo é averiguar como é que a espessura da camada de TiSiN atua como barreira de difusão aos átomos de vanádio presentes na camada de VN. No segundo caso o objetivo é averiguar se a arquitetura do revestimento funciona como barreira de difusão ao movimento da Ag. Em ambos os sistemas é também pretendido averiguar a influência nas propriedades mecânicas da variação da espessura da camada de TiSiN, bem como a adição de Ag. Para o caso do revestimento de TiSiN/VN, foram produzidos revestimentos em multicamada mantendo a espessura da camada de VN e alterando a espessura da camada de TiSiN. No caso dos revestimentos do tipo TiSiN/TiN(Ag) três revestimentos com concentrações de prata de 0%, 9% e 14% foram produzidos. A microestrutura dos revestimentos foi estudada em SEM, a sua estrutura avaliada por difração raios-X e as suas propriedades mecânicas avaliadas por nano-indentação e indentação de carga deslizante. Foi ainda averiguada a estabilidade térmica a alta temperatura após recozimento e a resistência à oxidação foi avaliada por termogravimetria.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1. Deposições e respetivos parâmetros

As deposições foram realizadas mediante o método de pulverização catódica (PVD), recorrendo à câmara de deposição presente no departamento de engenharia mecânica da Universidade de Coimbra. Previamente, as amostras sobre o qual os revestimentos foram depositados, sofreram um polimento num prato rotatório, recorrendo de forma progressiva a lixas de diferentes granulometrias (240, 320, 500, 800, 1200, 2500), sendo as amostras limpas alternadamente, a cada mudança de lixa com etanol. Depois do polimento as amostras

foram espelhadas, usando um pano de polir contendo uma suspensão de diamante de 3 μm . Antes de se proceder à colocação das amostras na câmara de deposição, estas foram ainda limpas ultrassonicamente em banhos de acetona e álcool (onde permaneceram por 10 e 15 minutos, respetivamente).

Os revestimentos do sistema multicamada TiSiN/TiN(Ag) foram produzidos com teores crescentes de prata, mediante dois magnetrons colocados frente a frente na câmara de deposição (*ver figura 21a*). Um total de 3 revestimentos foi produzido incluindo um revestimento de referência sem concentração de Ag. Para o caso do revestimento TiSiN/VN, os magnetrons foram dispostos perpendicularmente e apenas dois revestimentos foram produzidos, onde se aumentou a espessura da monocamada de TiSiN no sistema multicamada (*ver figura 21b*). Para a deposição dos revestimentos TiSiN/TiN(Ag) foram usados dois alvos de titânio de elevado grau de pureza (99.99%); um deles (Alvo 1), contendo furos de 10 mm de diâmetro, distribuídos ao longo da zona de erosão do alvo e preenchidos com 8 pastilhas Silício, que serviram para depositar as camadas de TiSiN; outro alvo (Alvo 2) contendo furos de 10mm de diâmetro, e preenchido de forma variável, com um número de 0, 5 e 10 pastilhas de Ag, que serviram para depositar as camadas de TiN(Ag). Esta configuração permite a fácil alteração da composição química dos filmes através da mudança ou preenchimento dos furos com variados números de pastilhas. Ambos os alvos possuíam dimensões de 100 \times 200 mm. De realçar que a multicamada foi depositada e o período controlado por ajuste das potências aplicadas aos alvos e pelo ajuste da velocidade de rotação do substrato. Deposições preliminares foram realizadas para a seleção desses parâmetros/condições. Para o caso dos revestimentos do tipo TiSiN/VN, o Alvo 1 consistiu num alvo de Vanádio de elevada pureza (99.99%) e o Alvo 2 de um alvo de titânio (99.99%), contendo 20 furos de 10 mm de diâmetro, distribuídos ao longo da zona preferencial de erosão. Os furos do alvo 2 foram preenchidos com 7 pastilhas de silício para produzir camadas de TiSiN com teores atômicos de cerca de 7% de Si, sendo os restantes preenchidos com pastilhas de titânio (99.99% de pureza). Como já referido anteriormente para este sistema foram produzidos 2 filmes, onde se manteve a espessura da camada de VN e se alterou a espessura da camada de TiSiN fazendo variar a potência neste alvo. As dimensões dos alvos utilizados foram de 150 \times 150 mm.

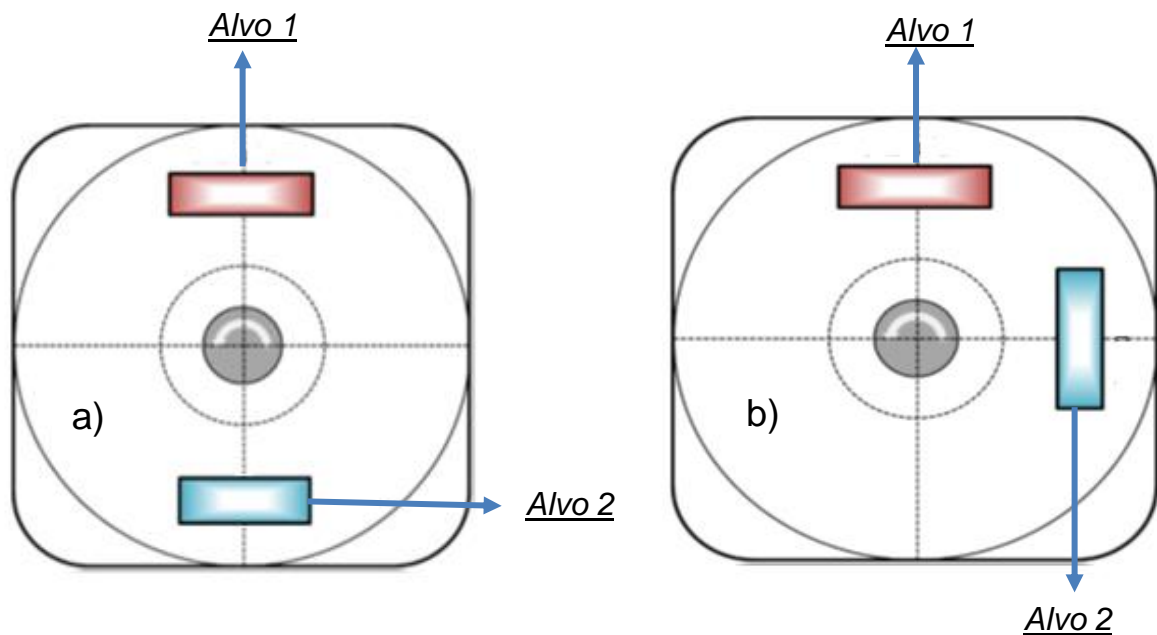


Figura 21- Esquemática da câmara de deposição utilizada para os dois revestimentos

Usaram-se diferentes tipos de substratos na deposição, consoante a sua aplicação posterior:

1. Substratos da liga FeCrAlY, de dimensões 21x10x1 mm, para estudo da estabilidade térmica em atmosfera protetora, ensaios de dureza, estrutura cristalográfica (difração Raios-X) e a para averiguação da composição química dos revestimentos (espectroscopia dispersiva de raios-X-EDS);
2. Substratos de Al₂O₃, destinados a ensaios de oxidação por Termogravimétrica (TGA)
3. Substratos de WC (carboneto de tungsténio), para averiguar as cargas críticas de adesão com recurso ao ensaio de indentação por carga deslizante (*scratch test*)
4. Substratos de liga AISI 316 (de dimensões \varnothing 25x0.5 mm), para levantamento das tensões residuais verificadas nos revestimentos.

Os substratos foram colocados primeiramente numa porta substratos, fixado no centro da câmara e distanciando 13 e 10 cm de cada alvo, para o caso dos revestimentos ricos em Ag e V, respetivamente. Antes das deposições a pressão de base no interior da camara foi levada a um valor inferior a 4×10^{-4} Pa, já que a altas pressões existe possibilidade de incorporação de quantidades elevadas de oxigénio nos filmes, que são indesejáveis. Para o caso do revestimento de TiSiN/TiN(Ag) os substratos foram limpos através de um plasma criado com uma atmosfera de Ar, uma pressão de 0.43 Pa e aplicando um potencial pulsado de 500 V aos alvos. Usou-se uma frequência de 250 kHz e o processo ocorreu durante 50

min. Ao mesmo tempo os alvos foram limpos, aplicando uma potência de 1000 W a cada um e colocando um *shutters* em frente dos mesmos, para evitar contaminação do substrato. No caso dos revestimentos do sistema TiSiN/VN a corrente aplicada ao substrato foi de 275 V e a frequência de 250 Hz. O processo decorreu durante 30 min. A limpeza dos alvos foi feita ao mesmo tempo que a limpeza do substrato, no entanto, dado ao fato de haver apenas um *shuter* dentro da câmara a limpeza foi feita de forma alternada. A limpeza do alvo de TiSi e de Vanádio foi executada durante um período de 15 min aplicando uma potência de 1200 W a cada um dos alvos.

Antes de se proceder à deposição dos revestimentos multicamada finais depositaram-se camadas adesivas para uma melhor adesão do revestimento ao substrato. Para o caso do revestimento TiSiN/TiN(Ag) foi criada primeiramente uma camada metálica de TiSi depositada a partir do alvo TiSi, aplicando uma densidade de potência de 6.5 W/cm^2 durante 12 min (espessura de 300 nm) e uma voltagem ao substrato de -60V. No caso dos revestimentos de TiSiN/VN, a mesma camada foi criada aplicando uma densidade de potência ao alvo de TiSi de 5.3 W/cm^2 durante 5 min e um bias de -70V. De seguida uma camada de TiSiN em forma de gradiente foi depositada, fazendo subir a concentração de N, a cada minuto até atingir a pressão final requerida de 0.34 Pa, para o revestimento de TiSiN/TiN(Ag) ou 0.3 Pa para o revestimento de TiSiN/VN. Em ambos os casos um bias de -70V foi aplicado ao substrato. A velocidade de rotação aplicada ao porta substratos na produção das intercadas foi de 18 rpm para os revestimentos TiSiN/TiN(Ag) e 23 rpm para o revestimento de TiSiN/VN.

A estrutura multicamada, para o revestimento de TiSiN/TiN(Ag) foi por fim produzida, impondo uma densidade de potência de 6.5 W/cm^2 aos alvos de Ti(Ag) e TiSi e uma voltagem de -60V ao substrato, usando um fluxo de Ar de 11 sccm e um fluxo de N de 13 sccm (correspondente a uma pressão de trabalho de 0.35 Pa e uma pressão parcial P_{N_2}/P_{Ar} de 0.22). Relativamente aos restantes parâmetros de deposição, estes foram mantidos constantes, apenas alterando o número de *pastilhas* de Ag no alvo de Ti e a velocidade do porta substratos, que foi reduzida para 0.9 rpm de modo a assegurar a deposição de camadas individuais e alternadas de TiN(Ag) e TiSiN com espessuras aproximadas de 18-22 nanómetros, correspondente a um período de 40 nm. O tempo de deposição foi de 1 h 19 min, para todas as deposições (incluindo a camada intermediária), garantindo de forma aproximada um revestimento com uma espessura de 3 μm . A nomenclatura adotada para

referenciar os revestimentos do sistema TiSiN/TiN(Ag) ao longo desta tese foi P_x , onde x representa a concentração de prata nos revestimentos. A designação adotada para os revestimentos do sistema TiSiN/VN foi de V_x , em que x representa a variação do conteúdo de vanádio no revestimento, devido à alteração das espessuras das camadas de TiSiN. No caso do revestimento TiSiN/VN foram produzidas multicamadas, usando uma densidade de potência fixa de 4 W/cm^2 e um potencial de -70 V aplicado ao alvo de V, impondo um fluxo de Ar de 13 sccm e um fluxo de N de 60 sccm à câmara. A densidade de potência aplicada ao alvo de TiSi, de modo a produzir camadas de espessura variável, foi de 5.7 W/cm^2 para a primeira amostra (V1) e 8 W/cm^2 para a segunda amostra (V2). A pressão de trabalho utilizada foi de 0.3 Pa, sendo a pressão parcial P_{N_2}/P_{Ar} de 0.32. A velocidade de rotação do porta-substratos foi reduzida para 1.5 rpm. O tempo de deposição foi configurado para 1 h 2 min para a primeira deposição e de 1h 24 min para a segunda deposição. Na *figura 22* é ilustrada a arquitetura dos revestimentos produzidos e nas *tabelas 1 e 2* são apresentados os parâmetros de deposição mais relevantes usados na produção dos revestimentos.

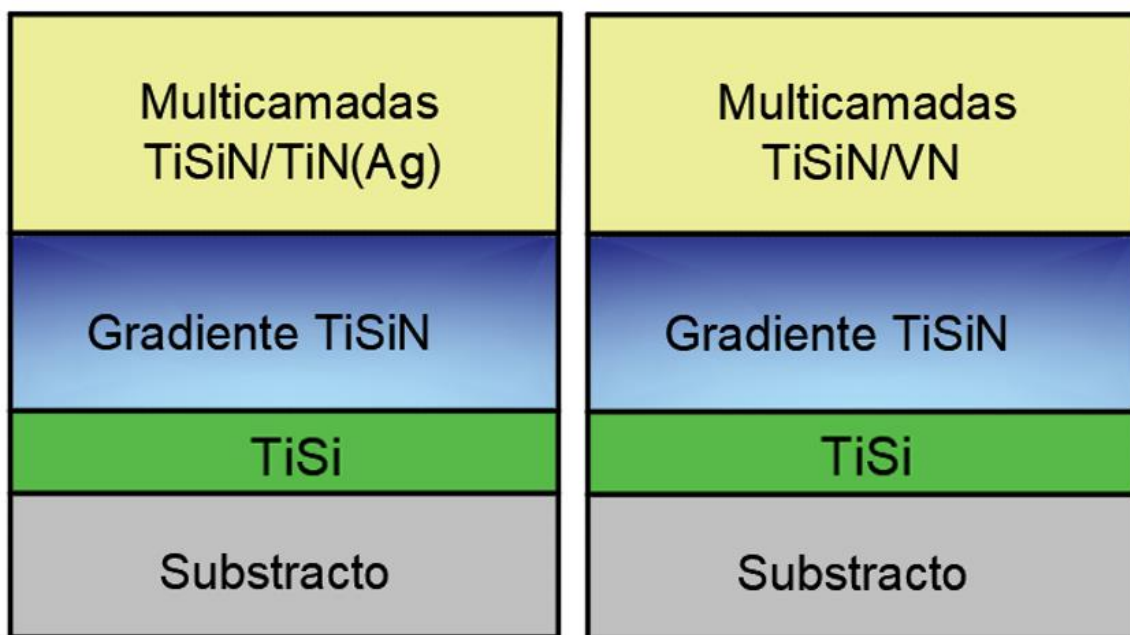


Figura 22- Esquemática da arquitetura dos revestimentos produzidos

Tabela 1- Parâmetros de deposição para o revestimento TiSiN/TiN(Ag)

Revestimento TiSiN/TiN(Ag)			
<i>Nomenclatura</i>	P0	P1	P2
<i>Número de pastilhas de Ag</i>	-	5	10
<i>Densidade de potência do alvo TiSi (W/cm²)</i>	6.5	6.5	6.5
<i>Densidade de potência do alvo Ti(Ag) (W/cm²)</i>	6.5	6.5	6.5
<i>Voltagem do alvo TiSi (V)</i>	647-657	621-631	617-623
<i>Voltagem do alvo Ti(Ag) (V)</i>	549-562	557-580	603-626
<i>Densidade de corrente do alvo TiSi (mA/cm²)</i>	10-9.9	10.45-10.3	10.5-10.4
<i>Densidade de corrente do alvo Ti(Ag) (mA/cm²)</i>	11.9-11.7	11.7-11.2	10.8-10.4
<i>Velocidade de rotação para as camadas gradiente TiSi+TiSiN (rotação/min) e tempo de deposição</i>	18 12 min	18 12 min	18 12 min
<i>Velocidade de rotação para as camadas TiN(Ag)+TiSiN (rotação/min) e tempo de deposição</i>	0.9 1h:20 min	0.9 1h:20 min	0.9 1h:20 min

Tabela 2- Parâmetros de deposição para o revestimento TiSiN/VN

Revestimento TiSiN/VN		
<i>Nomenclatura</i>	V1	V2
<i>Densidade de potência do alvo TiSi (W/cm²)</i>	8	5,7
<i>Densidade de potência do alvo V(Ag) (W/cm²)</i>	4	4
<i>Voltagem do alvo TiSi (V)</i>	475-484	475-484
<i>Voltagem do alvo V(V)</i>	389-391	389-391
<i>Densidade de corrente do alvo TiSi (mA/cm²)</i>	16.4	11.0-10.6
<i>Densidade de corrente do alvo V (mA/cm²)</i>	9.95-10.17	9.95-10.17
<i>Velocidade de rotação para as camadas gradiente TiSi+TiSiN (rotação/min) e tempo de deposição</i>	1.5 10 min	1.5 10 min
<i>Velocidade de rotação para as camadas VN+TiSiN (rotação/min) e tempo de deposição</i>	1.5 1h:2 min	1.5 1h:24 min

3.2. Caracterização dos revestimentos

A análise de composição química e morfologia de revestimentos foram realizadas recorrendo a um microscópio de varrimento eletrónica (*modelo ZEISS Merlin – Field Emission Gun*) instalado no instituto Pedro Nunes (*ver figura 23*), sendo que a análise química foi adquirida por espectroscopia dispersiva de energia (EDS). Este processo é baseado na premissa que cada um dos elementos químicos presentes nos revestimentos possui uma estrutura atómica específica e que a sua interação com um estímulo energético de excitação (feixe de eletrões, para o caso), é distinguível. Deste modo é possível a construção do espectro emissor do revestimento e a verificação do seu conteúdo químico, através do varrimento das superfícies com feixes de eletrões. O microscópio de varrimento eletrónico permite igualmente a obtenção de imagens de alta resolução das amostras, não só da superfície, mas também da secção transversal, mediante o mapeamento dos sinais emitidos. Os eletrões secundários são os sinais mais comuns utilizados na obtenção das imagens. Foram realizadas diversas observações, em que para cada uma foi analisado o espectro emissor e recolhidas imagens de alta resolução. As análises foram conduzidas em regiões aleatórias do revestimento, quer na sua superfície, quer ao longo da sua secção transversal. As figuras e as análises de composição química foram efetuadas usando um voltagem de aceleração de eletrões de 10 kV.



Figura 23-Microscópio de varrimento eletrónica usado para avaliação da composição química e morfologia dos revestimentos.

A estrutura cristalina dos revestimentos, isto é, as fases cristalinas presentes nos revestimentos foram avaliadas por difração de raios-X (DRX). Esta técnica baseia-se no

fenómeno de interferência de ondas difratadas, quando incididas num cristal. Devido ao facto dos cristais apresentarem uma estrutura tridimensional repetitiva, é gerado um padrão de interferência bem definido, quando incidido por feixes de raios-X. Os eletrões são excitados para níveis energéticos superiores, emitindo posteriormente a mesma quantidade de energia recebida, com as mesmas condições geométricas. Através da análise das intensidades de ondas e os ângulos dos feixes difratados, é possível conhecer as densidades de eletrões ao longo do cristal e as distâncias entre planos cristalográficos (*parâmetro de malha*). As ondas difratadas apenas surgem da superfície do cristal, quando as fases das ondas em determinada direção possuírem fases não destrutivas. É para isso aplicada a lei de *Bragg* que rege o fenómeno da difração em condições de interferência construtiva, relacionando a distância cristalográfica, o ângulo de incidência e o comprimento de onda, para que tal ocorra. A estrutura cristalina foi analisada recorrendo ao difractor presente no departamento de engenharia mecânica (modelo X' Pert Pro MPD), representado na *figura 24*, fazendo-se uso de radiação raios-X a partir de uma fonte de Cu , com um comprimento de onda de $\lambda = 1.54060$, uma voltagem de 45 kV e uma corrente de 40 mA. O espectro de difração foi adquirido ao longo da faixa de valores de ângulos compreendidos entre 20° e 90 °. As aquisições dos espectros foram realizadas em modo convencional e rasante.

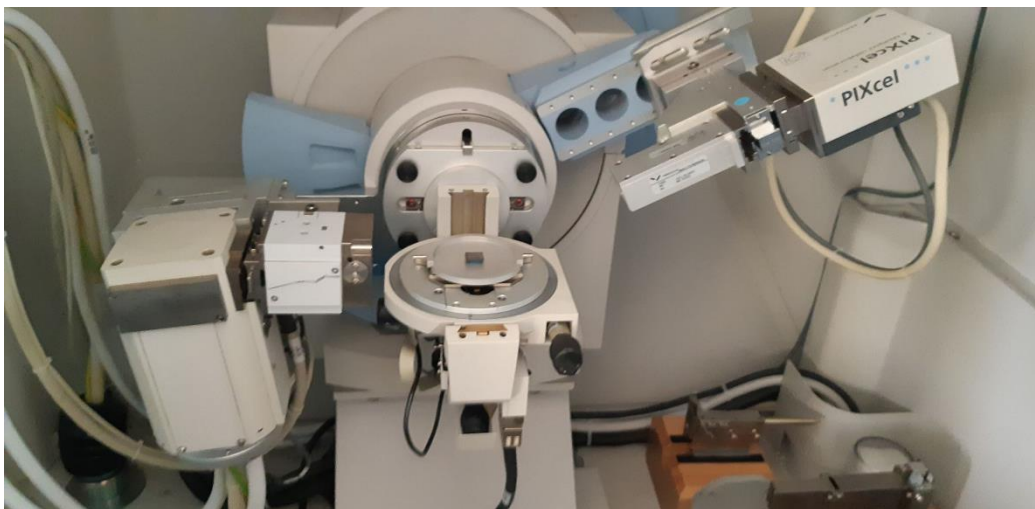


Figura 24- Equipamento de difração de raio-X utilizado na avaliação da estrutura cristalina dos revestimentos.

A avaliação da adesão e coesão dos revestimentos ao substrato foi também conduzida. Para isso recorreu-se à técnica de indentação de carga deslizante (*scratch test*),

cujo equipamento utilizado é visível na *figura 25*. Neste processo são impostas cargas de compressão crescentes ao revestimento, ao longo de um percurso retilíneo. O valor da carga é traduzido na profundidade de *scratch*, cujos defeitos são usados para avaliação da adesão e coesão dos revestimentos. Estes defeitos, encontrados nas indentações, são classificados em 3 categoria denominadas de *LC1*, *LC2* e *LC3*, por ordem de gravidade. Os defeitos que se categorizam em *LC1* indicam uma falha de coesão dos revestimentos, os defeitos em *LC2* representam falhas de adesão esporádicas, enquanto os defeitos incluídos em *LC3* indicam falhas de adesão substanciais em que mais de 50% de revestimento, em que há destacamento do substrato. As amostras foram submetidas a uma força crescente, cuja intensidade variou entre 5 N e 70 N, com um incremento de 100 N/min e uma velocidade de 10 mm/min. Os ensaios foram conduzidos recorrendo a um indentador do tipo *Rockwell C*, com ponta de diamante de 0.2 mm de raio e um ângulo de incidência de 90°. Após realizados os testes, as cargas críticas foram determinadas através da análise das indentações por meio de um microscópio ótico e seguindo os padrões estabelecidos para a avaliação do tipo de falhas.

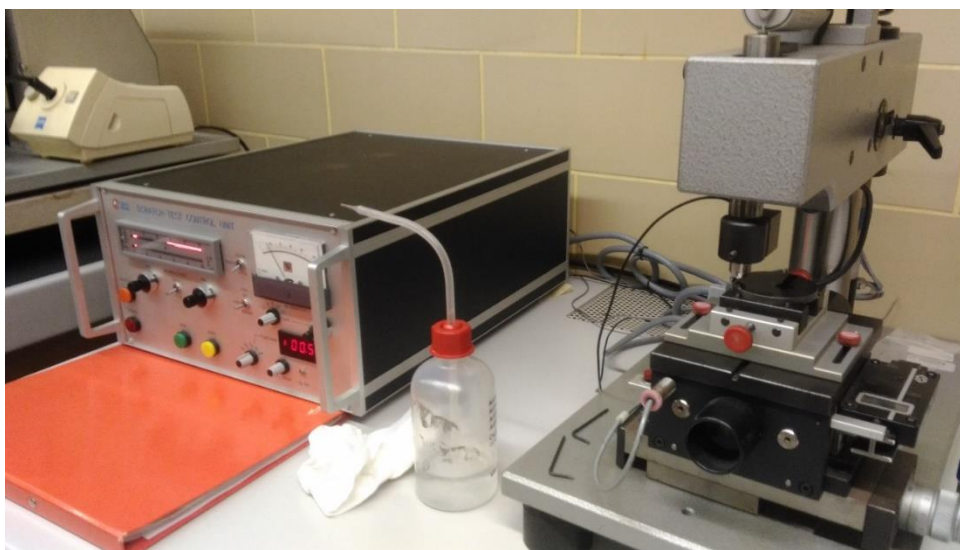


Figura 25-Equipamento de indentação de carga deslizante utilizado para avaliar as cargas críticas de adesão dos revestimentos

A dureza e o modulo de elasticidade dos revestimentos depositados sobre os substratos de liga FeCrAlY foram avaliados por nanoindentação, sendo que o equipamento a que se recorreu é representado na *figura 26*. Neste ensaio foi utilizado um indentador de diamante em pirâmide do tipo *Berkovich*. Uma carga de 10mN foi imposta nos ensaios e um total de 16 testes foram realizados para cada revestimento, de forma a assegurar a

reprodutibilidade das medições. A carga de 10 mN foi selecionada de modo a que a profundidade não ultrapassasse 1/10 do valor da espessura de revestimento. As tensões residuais dos revestimentos foram medidas avaliando a curvatura dos substratos de inox, utilizados para o efeito, antes e depois da deposição dos revestimentos. A equação de *Stoney* foi usada de seguida para o cálculo das tensões residuais.

A estabilidade térmica dos revestimentos foi também avaliada. Os revestimentos foram sujeitos a um recozimento a 800 °C durante 2h em atmosfera protetora (N₂ + H₂ em 5% volume). A superfície e a secção transversal foram depois caracterizadas utilizando-se da técnica de SEM e a estrutura cristalina foi avaliada através de difração de raios-X. A dureza e módulo de elasticidade foram ainda determinados por nano-indentação.



Figura 26- Equipamento utilizado nos testes de nano-indentação

Por fim realizaram-se ensaios de oxidação de forma a averiguar o efeito da adição de prata, para o caso dos revestimentos TiSiN/TiN(Ag) ou o efeito da espessura da camada de TiSiN, para os revestimentos TiSiN/VN no ponto de início de oxidação e resistência à oxidação dos revestimentos. Os revestimentos depositados sobre substratos de Al₂O₃ foram colocados num forno e suspensos num cadinho de alumina, ligado a uma microbalança de alta precisão, que permitiu a medição contínua do ganho de massa devido à oxidação. As amostras foram inicialmente sujeitas a um aquecimento desde a temperatura ambiente até à temperatura de 1200 °C, com uma taxa de aquecimento de 20 °C/min, de modo a averiguar o ponto de início de oxidação dos revestimentos. A massa, correspondente ao óxido formado foi medida com uma microbalança em intervalos regulares de 2s e com uma incerteza

característica (da balança) de 0.01 mg. Após a determinação do ponto de início de oxidação, foram realizados testes de oxidação isotérmicos (temperatura constante), a 800°C, durante um período de 2 horas, para o revestimento TiN/TiN(Ag) e a 600°C durante 30 min para o revestimento TiSiN/VN de forma a avaliar o tipo de óxidos formados.

4. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.1. Composição química

A análise química dos revestimentos foi realizada, recorrendo à técnica de EDS (espectroscopia dispersiva de energia). Verificou-se que para os revestimentos do sistema TiSiN/TiN(Ag) o acrescento de *pastilhas* de Ag no alvo de titânio, resultou naturalmente, no aumento da concentração de prata nos revestimentos e a diminuição dos teores de Ti e Si.

Todos os filmes apresentam uma composição química ligeiramente acima da estequiometria tal como observado pelo rácio (Ti+Si)/N, presente na *Tabela 3*. Deverá ser ainda referido que devido à pouca e/ou mesmo nenhuma afinidade da Ag com qualquer um dos elementos constituintes dos filmes, a formação de compostos ricos em prata não é expectável. No entanto, não se deve descartar a presença de Ag em solução sólida na rede cristalina referente ao nitreto de titânio. Técnicas mais avançadas de caracterização, tal como a análise recorrendo ao microscópio de transmissão eletrónica (MET) seriam necessários para comprovar a sua presença.

Tabela 3- Composição química das amostras dos revestimentos dos sistemas TiSiN/TiN(Ag)

Designação da amostra	N at. %	Ti at. %	Si at. %	Ag at. %	(Ti+Si)/N
P0	51.1	42.1	6.7	0.0	0.96
P1	46.7	37.4	7.0	8.8	0.95
P2	44.0	35.8	6.3	13.9	0.95

Para o caso dos revestimentos do sistema TiSiN/VN, a redução da densidade de corrente do alvo de TiSiN, com vista à diminuição da espessura das monocamadas de TiSiN,

tal como esperado, conduz à produção de filmes com maior teor de Vanádio. Ambos os revestimentos apresentam uma composição química perto da estequiometria esperada.

Tabela 4- Composição química das amostras dos revestimentos do sistema TiSiN/VN

Designação da amostra	N at. %	Ti at. %	Si at. %	V at. %	(Ti+Si+V)/N
V1	49.3	29.6	6.5	14.6	1,02
V2	49.0	24.2	7.0	19.9	1,04

4.2. Morfologia e estrutura dos Revestimentos

A morfologia da secção transversal e superfície dos revestimentos foi observada através de microscopia de varrimento eletrónico e a estrutura cristalina analisada através da técnica de difração de raio-X. Todos os revestimentos do sistema apresentam uma estrutura colunar, com colunas crescendo desde o substrato até à superfície dos filmes (*ver figura 27*). A análise também mostrou que os revestimentos possuem uma clara morfologia em multicamada. O período, definido como a distância entre camadas de compostos iguais e que contempla duas camadas neste caso, é de cerca de 40 nm, para todos os revestimentos (independentemente da concentração de prata). A espessura individual de cada multicamada foi avaliada em 18 nm e 22 nm, para as camadas TiN(Ag) e TiSiN, respetivamente. Foi verificável um pequeno aumento na espessura dos revestimentos com a adição de prata. Este facto deve-se ao facto da taxa de deposição de prata ser superior à taxa de deposição do TiN. De fato, a maior taxa de deposição esperada com a adição de pastilhas de prata ao alvo de Ti e contrabalançada pelo excesso de N na atmosfera, decorrente da introdução das pastilhas de Ag, levou a uma diminuição da taxa de deposição do nitreto. Esta observação coincide com a pequena variação no registo de espessuras de revestimento. Verificou-se que o aumento da concentração de prata se traduziu numa densificação da morfologia e uma aparente redução das estruturas globulares na superfície (*ver figura 27*). O revestimento de referência, P2, sem adição de prata, apresenta uma morfologia superficial do tipo couve-flor (*cauliflower*), contendo colunas agregadas que formam estruturas planas e largas. Os revestimentos P0 e P1, com maiores teores de prata, apresentam uma morfologia superficial mais refinada do tipo granular.

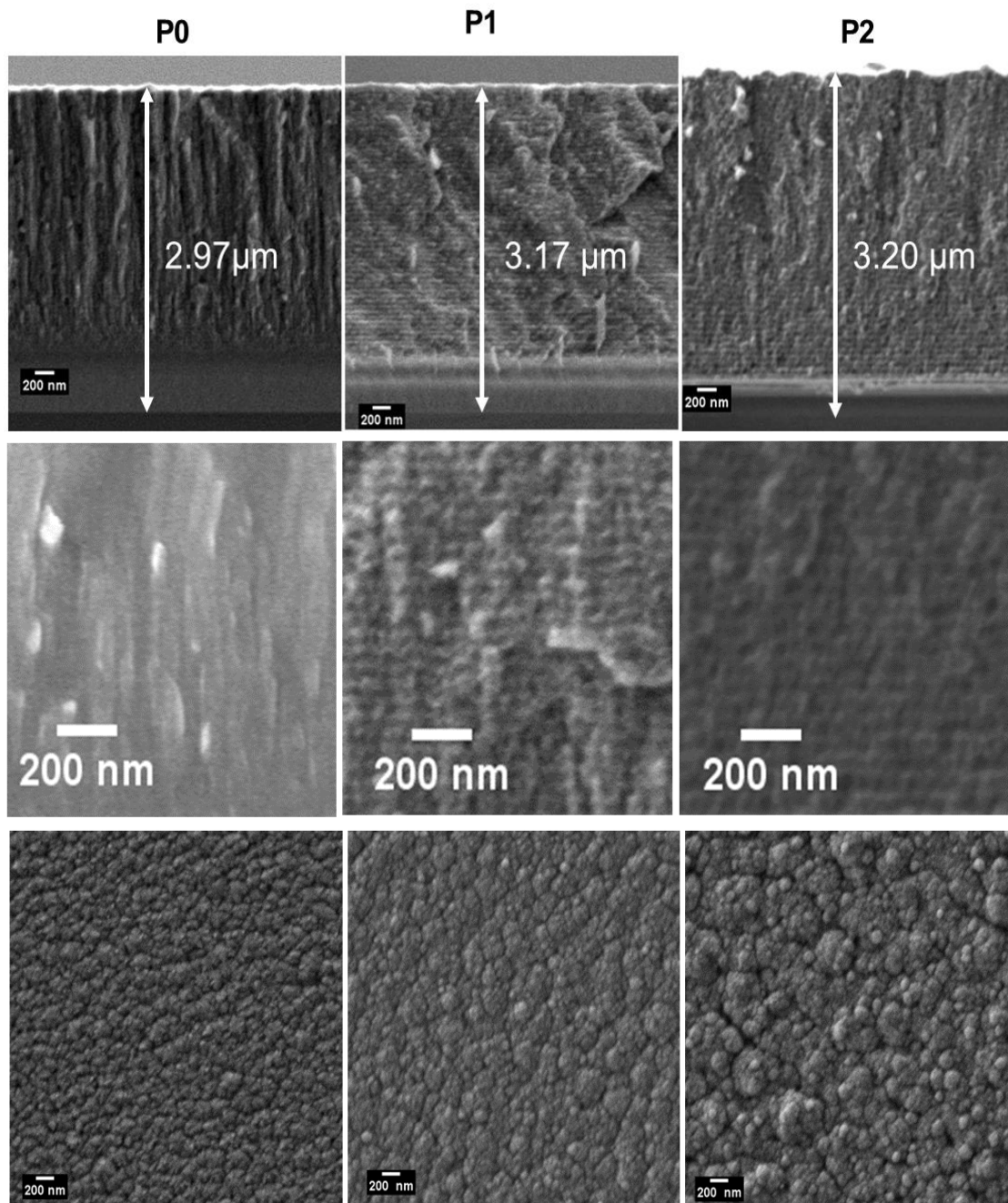


Figura 27-Secção transversal e morfologia de superfície dos revestimentos do sistema TiSiN/TiN(Ag)

No que toca à estrutura dos filmes as análises de difração raios-X (DRX) mostrados na *Figura 28* permitem concluir que todos revestimentos apresentam uma estrutura do tipo cubica de face centradas- fcc (associadas à estrutura tipo NaCl, da fase TiN – ICDD, n°01-087-0633).

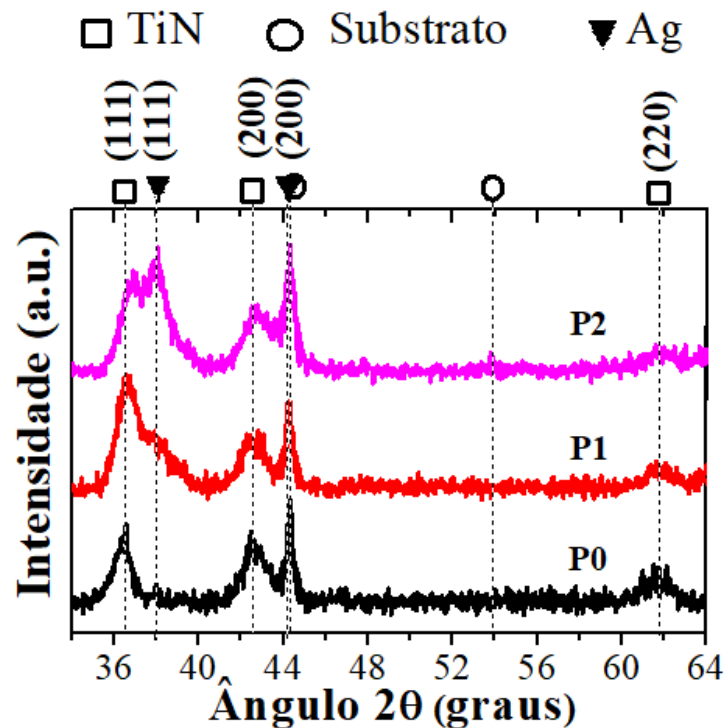


Figura 28- Espectros de difração raio- X dos revestimentos TiSiN/TiN(Ag)

Sinais de difração referentes à prata são também detetados, e tal como esperado verifica-se um aumento da sua intensidade com a elevação do seu teor nos revestimentos. Sinais do substrato FeCrAlY podem também ser observados. Os picos de difração fcc devem corresponder a um sinal cumulativo das camadas individuais da estrutura multicamada, isto é, camadas de TiSiN e Ti(Ag)N. Nessa medida, um alargamento dos picos de difração deve ser esperado, determinado pelos diferentes parâmetros de rede das duas camadas individuais. Além disso, a presença de uma interface com gradiente de composição química entre as camadas individuais no arranjo de multicamadas também contribuirá para o alargamento dos picos de difração. No caso da camada TiSiN, a maior parte do Si deve ocupar posições substitucionais na rede do TiN. Na verdade, a deposição foi realizada em condições de baixa mobilidade dos átomos (a temperatura era inferior a 150 °C) e, portanto, a difusão de Si de modo formar a fase Si-N em torno dos grãos de TiN é difícil, como demonstrado em diversos trabalhos [152]. De acordo com Houska et al. [153] o teor máximo de Si capaz de ser incorporado na rede do TiN é de aproximadamente 4 at.% e portanto, a fase Si-N tem condições de se formar acima desse valor.

Para teores de Si muito altos (> 12 at.%), os filmes de TiSiN pulverizados por DC mostram baixa cristalinidade com picos de difração muito amplos [154]. No presente trabalho, a análise de composição química mostrou que a concentração de silício nos revestimentos multicamadas varia entre ~6 a 9 at.%. No entanto, se a composição química da monocamada de TiSiN na multicamada for de 15%, o teor de Si é aproximadamente o dobro desses valores (confirmado por filmes preliminares depositados em monocamada com as mesmas condições de deposição, mas não incluídos na tese. Portanto, próximo de um valor que induz baixa cristalinidade. Assim, a formação de SiN é esperada, não sendo detetada pela técnica de DRX devido ao seu caráter amorfo como relatado por vários autores [155]. Além disso picos de difração largos desta camada na multicamada devem ser produzidos, indicando um provável carácter quase amorfo destas camadas.

Relativamente aos revestimentos do sistema TiSiN/VN, foram aferidas igualmente arquiteturas multicamada, formadas por estruturas colunares, estendendo-se desde o substrato até ao topo do revestimento (*ver figura 29*). Não foi possível a averiguação do período nem da espessura das camadas individuais de TiSiN e VN no sistema multicamada, devido ao contraste idêntico entre as camadas. No entanto, baseado nas taxas de deposição para ajustar as potências aos alvos e a rotação necessária para a multicamada o período pode ser estimado em 60 nm e 40 nm para cada um dos filmes. Foi visível uma pequena diminuição dos valores da espessura dos revestimentos, para a amostra V1, corroborando a presumível diminuição do período das camadas (*ver figura 29*) e da taxa de deposição, devido ao uso de uma densidade de potência maior no alvo de Ti (de valor 8 W/cm^2). Tal como esperado, a diminuição da espessura da camada de TiSiN nos revestimentos em multicamada leva ao aumento do teor de V no revestimento. Foi possível verificar uma densificação do revestimento e o aumento do número de colunas, para o revestimento V1, sugerindo que se deva ao valor superior da densidade de potência do alvo de TiSi. Este resultado corrobora com trabalhos na literatura onde o mesmo sistema de revestimentos depositado em monocamada foi estudado [156]. Foram encontradas pequenas alterações na morfologia da superfície com a adição de vanádio, apresentando estas, estruturas granulares sem aglomeração significativa, mas com um tamanho mais reduzido para a amostra V1 (*ver figura 29*).

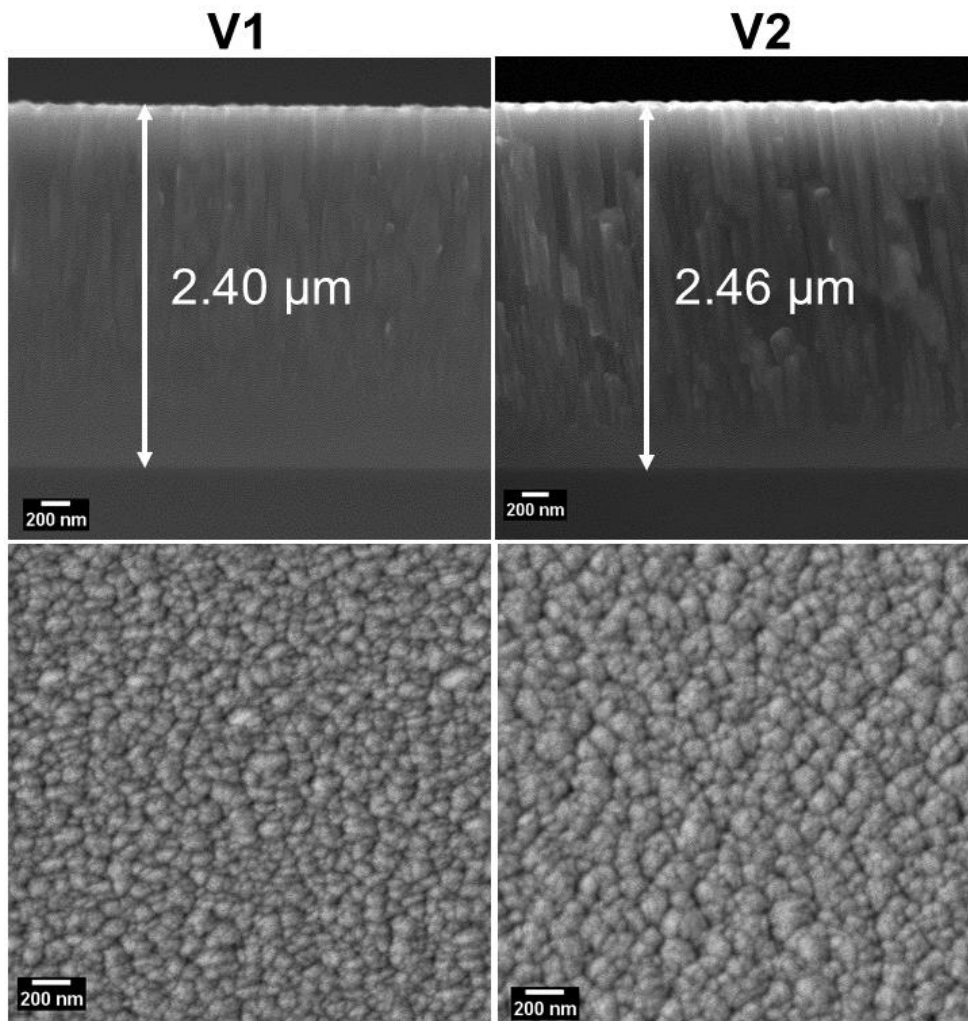


Figura 29- Secção transversal e superfície dos revestimentos do sistema TiSiN/VN

Similarmente aos revestimentos do sistema TiSiN/TiN(Ag) as análises de difração de raio-X aos revestimentos do sistema TiSiN/VN, revelaram que ambos os filmes exibem uma estrutura cubica de faces centradas, sendo que os picos de difração correspondem ao efeito cumulativo de sinais de difração das camadas individuais de TiSiN e de VN (*ver figura 30*). Sinais de difração do substrato também foram detetados neste caso. Não foi detetada a presença da fase S-N por DRX, pois tal como referido para o sistema anterior esta fase apresenta um caracter amorfo.

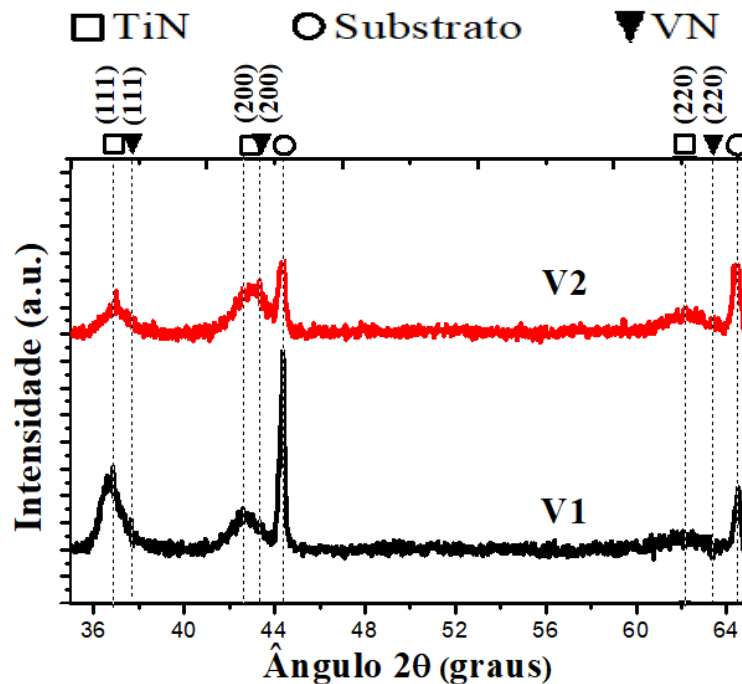


Figura 30-Espectros de difração raios- X dos revestimentos do sistema TiSiN/VN

4.3. Propriedades mecânicas

A adesão dos revestimentos ao substrato foi avaliada através da técnica de indentação de carga deslizante (*scratch test*). Apenas foram conduzidos testes às amostras P0 (sem adição de prata) e P1 (com conteúdo de prata avaliado em 8.7%at) – ver figura 33. Uma boa adesão e coesão dos revestimentos, constitui uma importante propriedade para o bom desempenho tribológico dos revestimentos. Normalmente tensões residuais reduzidas, elevada tenacidade à fratura e a inexistência de defeitos, conduzem a maiores adesões dos revestimentos aos substratos. Por outro lado, a presença de elevadas tensões residuais, tenacidade à fratura reduzidas e baixa área de contacto nas interfaces, leva a fraca adesão dos revestimentos. Os revestimentos P1 e P2 apresentam globalmente boa adesão ao substrato. Não foram possíveis detetar falhas do tipo LC1, relacionadas com problemas de coesão. No entanto, problemas de adesão relacionadas com a primeira exposição do substrato e portanto, primeiro arrancamento do revestimento, falhas do tipo LC2, foram observadas em ambos os casos. Para o revestimento P1, o primeiro vestígio de falha LC2 ocorre para uma carga de 8N, enquanto para o revestimento P0 ocorre para 43 N. Isto sugere que a adição de prata é prejudicial à adesão do revestimento. A exposição de mais de 50%

do substrato (falha do tipo LC3) ocorreu para as cargas de 47,5N e 57,5N, nos revestimentos P0 e P1, respetivamente (ver figura 31).

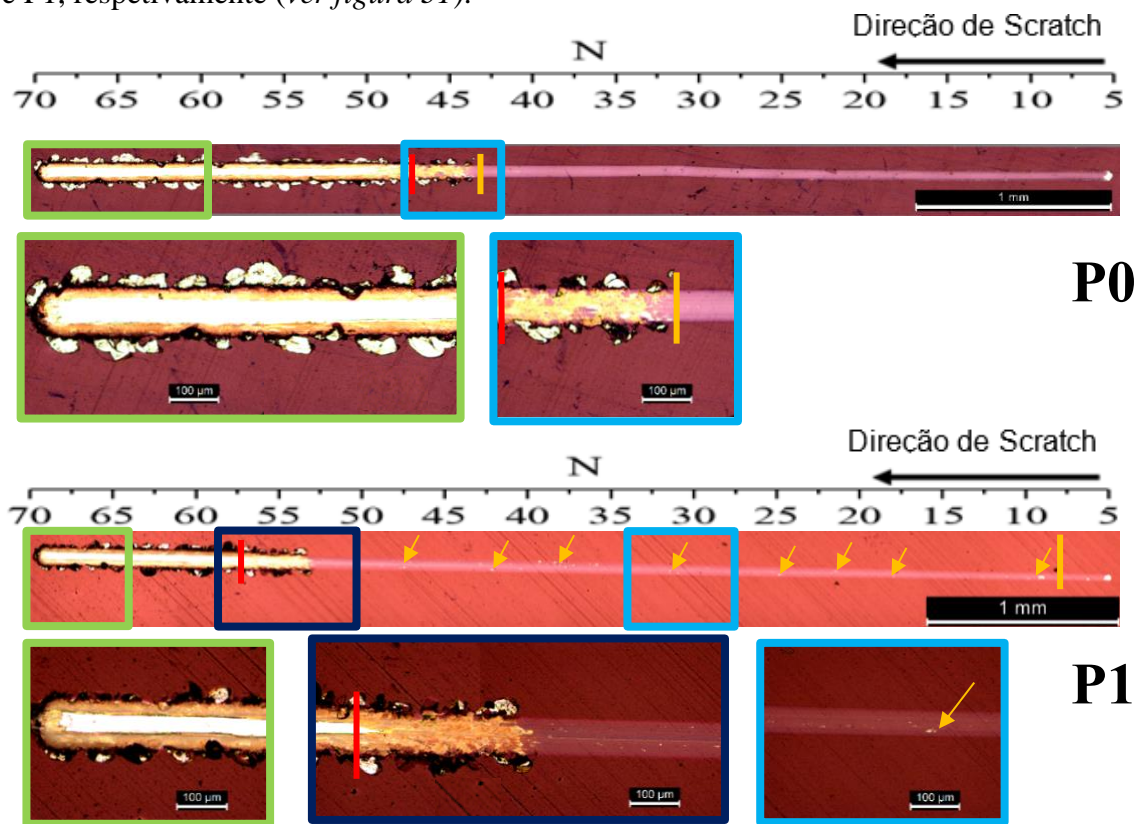


Figura 31- Testes de indentação de carga deslizante realizados às amostras P0 e P1. A linha amarela representa a transição para a zona de falha LC2 e a linha vermelha representa a transição para a zona de falha LC3. As setas amarelas representam pequenos vestígios de falha LC2

Relativamente à dureza (D) e módulo de elasticidade (E) dos revestimentos, tal como como era esperado, verifica-se um aumento do valor destas grandezas para a amostra P0 (31 Gpa e 321 Gpa respetivamente) - ver figura 33. Este fenómeno presume-se ser devido ao facto da tenacidade à fratura dos revestimentos, avaliada a partir da deformação até ao ponto de limite elástico, diminuir com a adição de prata (ver figura 34). Estes resultados corroboram os resultados de outros trabalhos [157], onde o efeito da adição de Ag nos revestimentos do sistema monocamada TiSiN foi analisado. A diminuição da D e E, deve-se à incorporação de Ag no revestimento, que sendo uma fase macia diminui a magnitude destas propriedades. Além disso, a presença desta fase macia contribui também para a acomodação das tensões residuais nos revestimentos (ver figura 32), levando portanto a uma agravamento na diminuição da dureza. Estes resultados estão em conformidade com outros

trabalhos realizados, onde se estudou o efeito da adição de prata em outras arquiteturas de revestimentos [158,159].

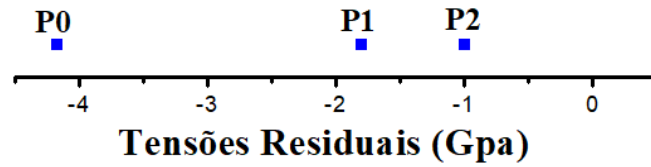


Figura 32- Distribuição das tensões residuais para os revestimentos TiSiN/TiN(Ag)

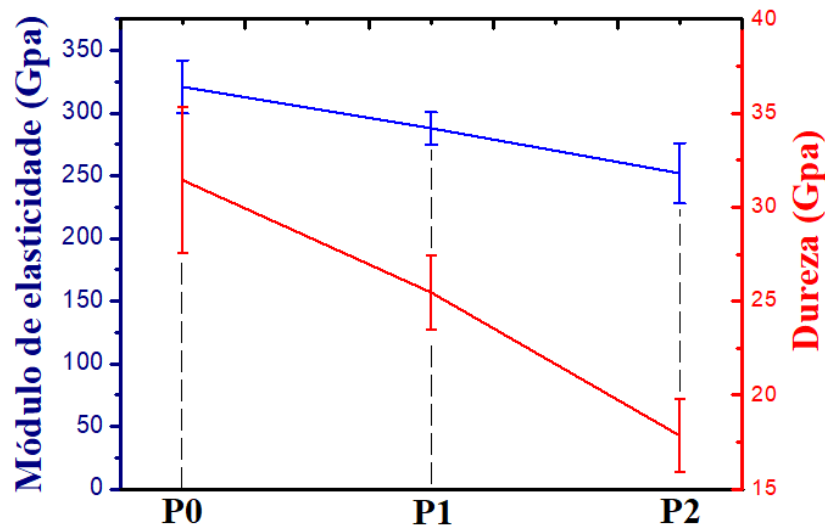


Figura 33- Distribuição dos valores de dureza e módulo de elasticidade para os revestimentos TiSiN/TiN(Ag)

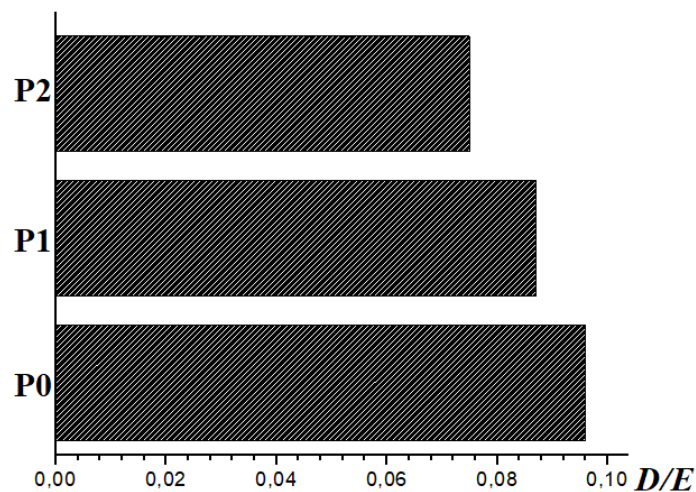


Figura 34- Avaliação dos valores de deformação plástica no ponto de limite elástico (D/E) para os revestimentos TiSiN/TiN(Ag)

Relativamente aos revestimentos do sistema TiSiN/VN aferiu-se que revelam boa coesão e boa adesão no geral. No entanto podem ser detetados os 2 tipos de falhas: LC1, LC2 (ver *figura 35*). No inicio da indentação, é visível que o revestimento da amostra V1 apresenta fissuras nos bordos de *scratch*, com presença de deformação plástica, indicando a presença de zonas de falha LC1. Na amostra V2 tal tipo de falha não são detetáveis. Ambos os revestimentos exibem falhas do tipo LC2, sendo que a amostra V1, apresenta delaminações no bordo de *scratch*, exibindo também exposição do substrato. A transição para a zona LC2, ocorre para cargas de 24 N. A amostra V2 exhibe pequenos vestígios de arrancamento do filme para cargas de indentação de 19 N, que apenas se agravam para cargas de 35 N e partir do qual são visíveis sem ampliação. O revestimento mostra ainda delaminações no bordo de *scratch* para lá desta carga. Apesar de ser verificável que zonas da amostra V1 exibem melhor comportamento no teste de *scratch* que zonas na amostra V2, toma-se como referência para a avaliação da adesão dos revestimentos a carga para o qual se inicia a zona de falha LC2. Constata-se portanto que a carga critica para a ocorrência de falha LC2 diminui com concentrações maiores de V e portanto para espessuras inferiores da camada de TiSiN. Estes resultados encontram-se de acordo com estudos realizados anteriormente, onde a adição de V no sistema monolítico do tipo Ti-Si-V-N [153], foi estudado e onde se verificou um aumento das cargas críticas de adesão com adição de vanádio aos revestimentos.

Este fenómeno pode ser atestado pela redução da tenacidade dos revestimentos, avaliadas através da deformação correspondente ao seu limite elástico (D/E) e que sofreu uma redução tal como observado na *figura 38*.

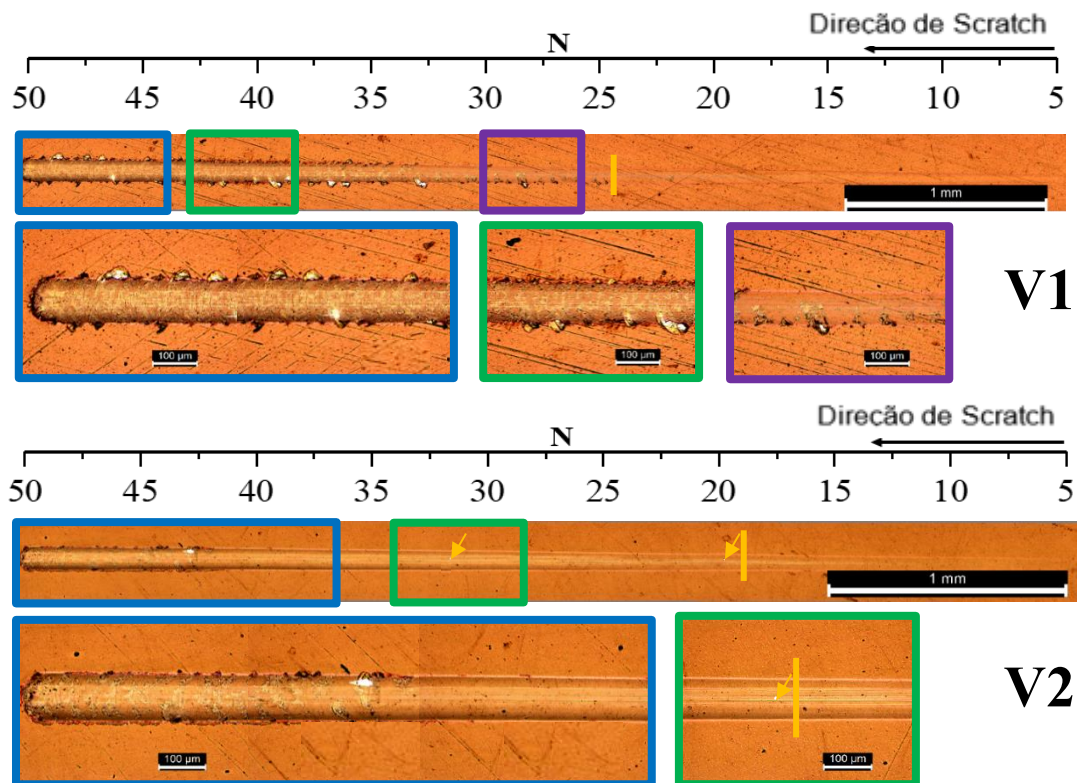


Figura 35- Testes de indentação de carga deslizante realizados às amostras V1 e V2. A linha amarela representa a transição para a zona de falha LC2 e as setas amarelas representam pequenos vestígios de falha LC2.

Quanto ao Módulo de Elasticidade (E) e a Dureza (D), aferiu-se que a diminuição da espessura das camadas de TiSiN estes valores sofrem uma diminuição (ver *figura 37*). O fenómeno de *super-malha* descrito nos trabalhos de *Helmersson et. Al* [160] , não parece existir, já que o período dos revestimentos aqui analisados é bastante superior ao máximo relatado na literatura (12nm) onde o efeito de faz sentir. No entanto, observou-se uma diminuição no nível de tensões residuais no revestimento com a diminuição da espessura da camada de TiSiN, o que explica a diminuição das propriedades. (ver *figura 36*).

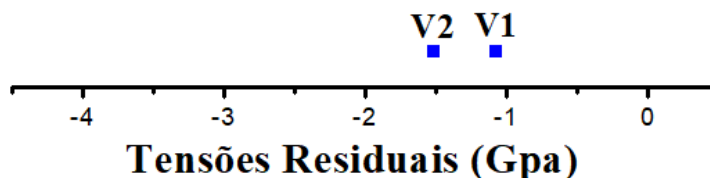


Figura 36- Tensões residuais presentes nos revestimentos do sistema TiSiN/VN

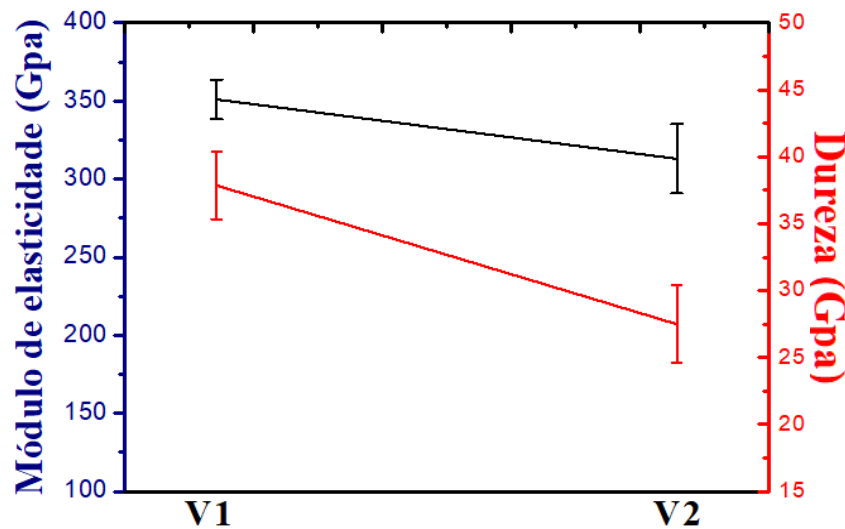


Figura 37- Distribuição dos valores de dureza e módulo de elasticidade para os revestimentos TiSiN/VN

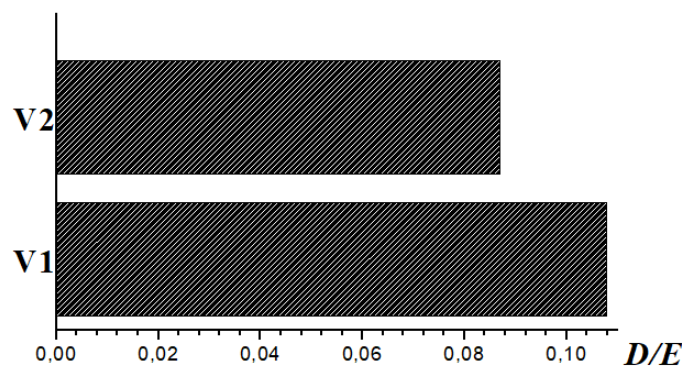


Figura 38- Avaliação dos valores de deformação plástica no ponto de limite elástico para os revestimentos TiSiN/VN

4.5. Recozimento em Atmosfera Protetora

O recozimento dos revestimentos em atmosfera protetora, foi realizado a uma temperatura de 800°C durante 2h. As amostras mostram uma elevação geral dos valores de Dureza (D) e Módulo de elasticidade, para o caso das amostras P0 e P1 (ver *figura 39*). A tenacidade, avaliada pela deformação no ponto de limite elástico tende a aumentar. Estes fenómenos poderam ser explicado pelo aumento do grau de cristalinidade dos filmes, como sugere a análise DXR conduzida aos filmes, em que é visível uma elevação das intensidades dos picos (ver *figura 40*).

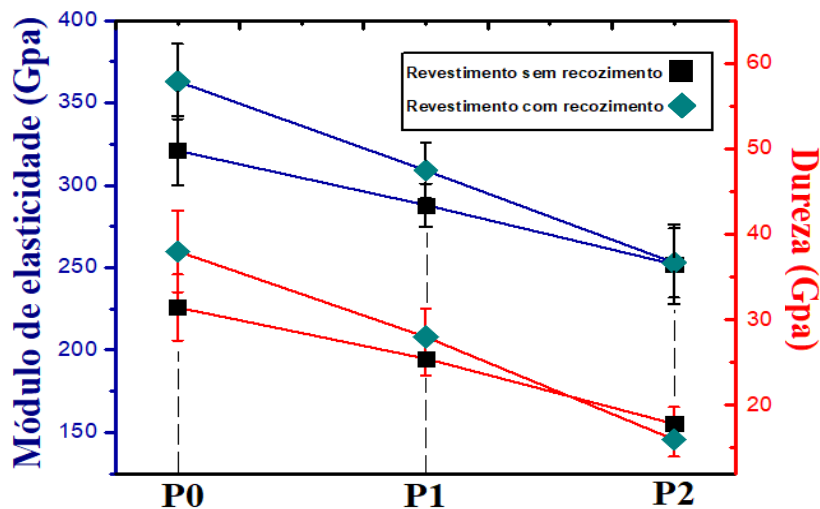


Figura 39- Distribuição dos valores de dureza e módulo de elasticidade para os revestimentos TiSiN/TiN(Ag)

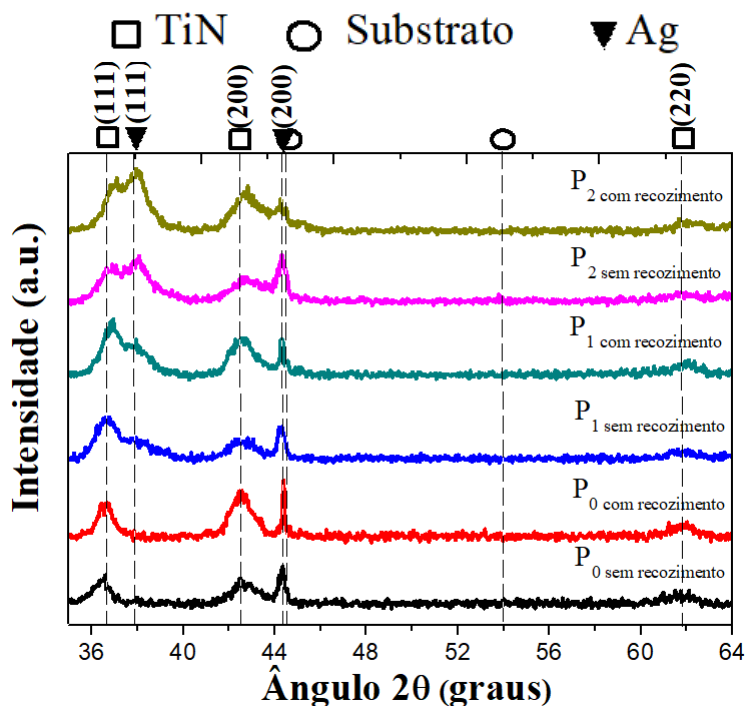


Figura 40- Espectros de difração raios-X dos revestimentos TiSiN/TiN(Ag), antes e após recozimento

Após analisada a secção transversal dos revestimentos recozidos através da técnica SEM, verificou-se que o tratamento térmico não altera a sua morfologia. Os revestimentos continuam a apresentar uma morfologia compacta mas colunar (ver figura 41). De modo a averiguar se o revestimento induz difusão de elementos para a superfície foram construídos perfis de composição química em profundidade (ver figura 41). Não foi verificada nenhuma

acumulação preferencial significativa de prata na superfície, sendo que para a amostra P1, representativa dos revestimentos contendo prata, a distribuição é uniforme ao longo do revestimento, indicando pouca e/ou mesmo nenhuma mobilidade dos elementos. Constatase portanto que em situações de vácuo, a arquitetura do revestimento oferece uma solução efetiva para controlar a difusão dos elementos, incluindo a fase lubrificante (Ag) quando as concentrações deste elemento não são muito elevadas.

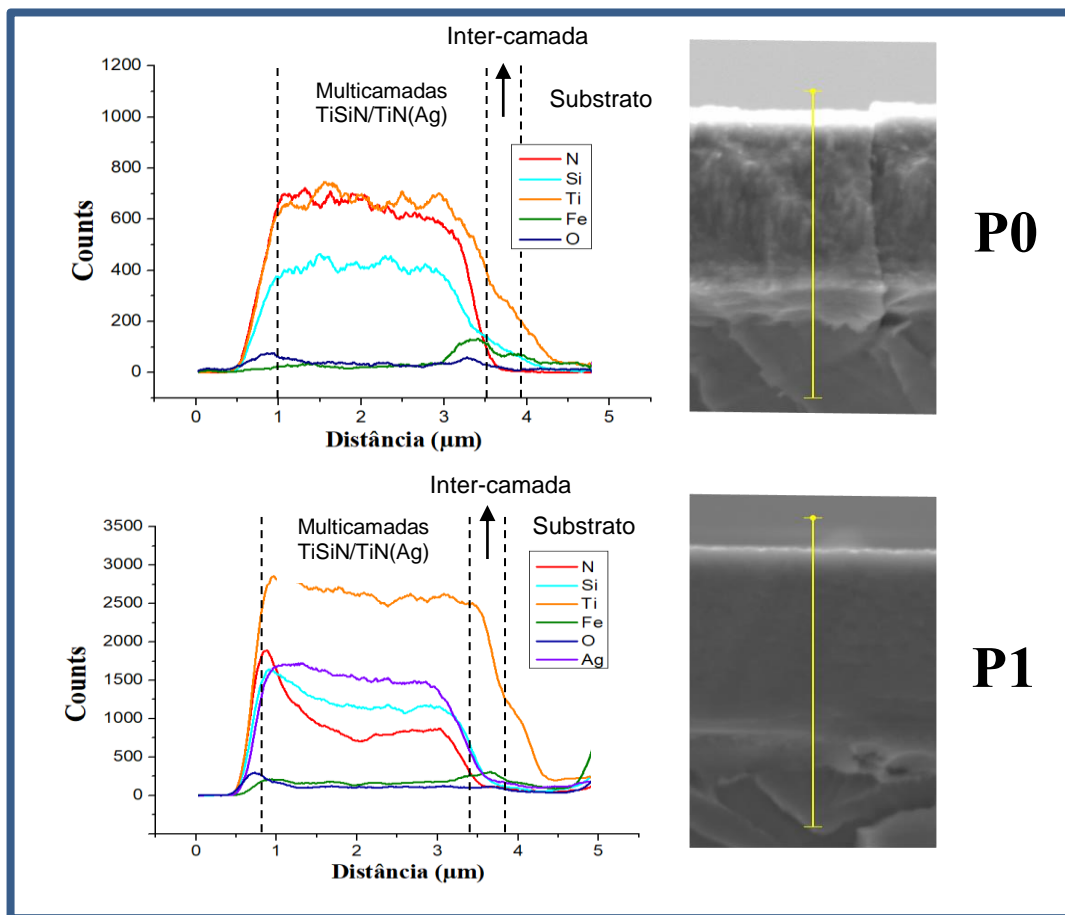


Figura 41- Perfis de distribuição ao longo da secção transversal dos revestimentos TiSiN/TiN(Ag)

Para o caso dos revestimentos do sistema TiSiN/VN o tratamento térmico não promove alterações dos módulos de elasticidade e dureza dos revestimentos (*ver figura 42*). As análises de difração de raios-X mostram alterações na estrutura dos revestimentos. Os picos de difração *fcc* iniciais foram subdivididos em duas contribuições de difração. Dada a *Figura 43* os picos de difração mais à esquerda localizados para ângulos de 37° , $42,5^\circ$ e 63° podem ser indexados com a fase referente ao TiN e os mais à direita, localizados para ângulos de 38° , 43° e $63,8^\circ$ como VN.

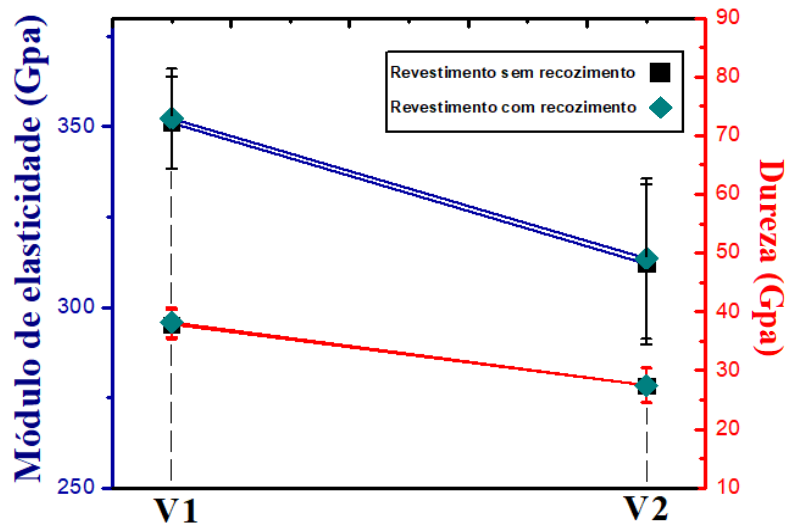


Figura 42- Distribuição dos valores de dureza e módulo de elasticidade para os revestimentos TiSiN/VN

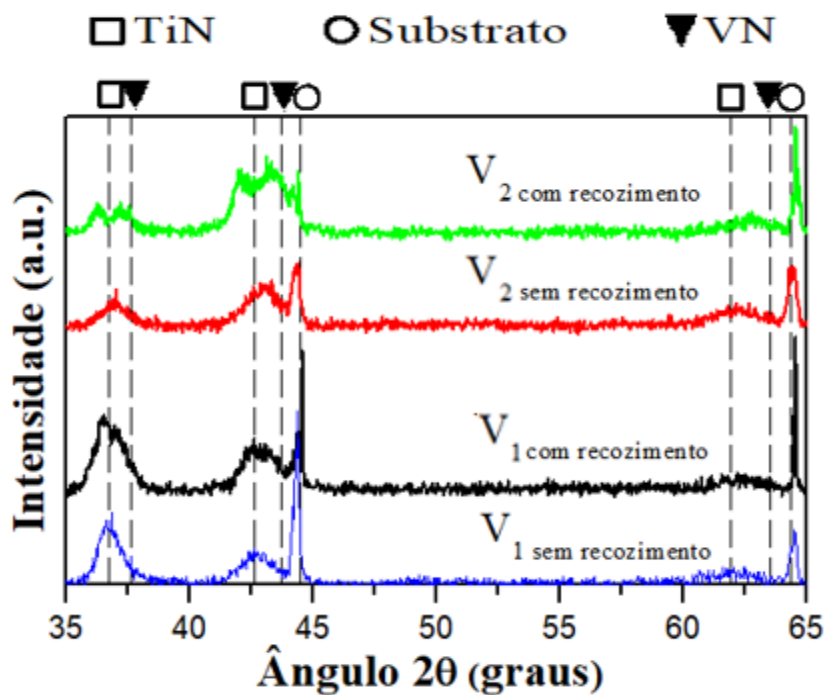


Figura 43- Espectro de difração raio-X dos revestimentos TiSiN/VN, com e sem recozimento

É notório um pronunciamento dos picos, indicando que ocorreram alterações na estrutura inicial dos revestimentos e que a recristalização da multicamadas sucedeu. O facto da dureza e módulo de elasticidade com o recozimento dos filmes não se terem alterado está provavelmente associado com as alterações estruturais nos revestimentos.

Análises realizadas à microestrutura dos revestimentos recozidos pela técnica de SEM revelam que o tratamento térmico não afeta a morfologia dos revestimentos (*ver*

figuras 46). A distribuição de elementos em secção transversal mostrou que o recozimento não altera a distribuição dos elementos químicos (ver figura 44). Não foi detetada nenhuma acumulação preferencial significativa de vanádio na superfície. Este resultado pode ser comprovado através dos mapas de distribuição elemental (ver figuras 45 e 46) e sugere que a difusão de vanádio para a superfície é insignificante. Conclui-se assim que a arquitetura do revestimento em questão oferece uma solução para controlar a difusão do elemento lubrificante e portanto terá potencial de ser usado como proteção para ferramentas de maquinação a altas temperaturas.

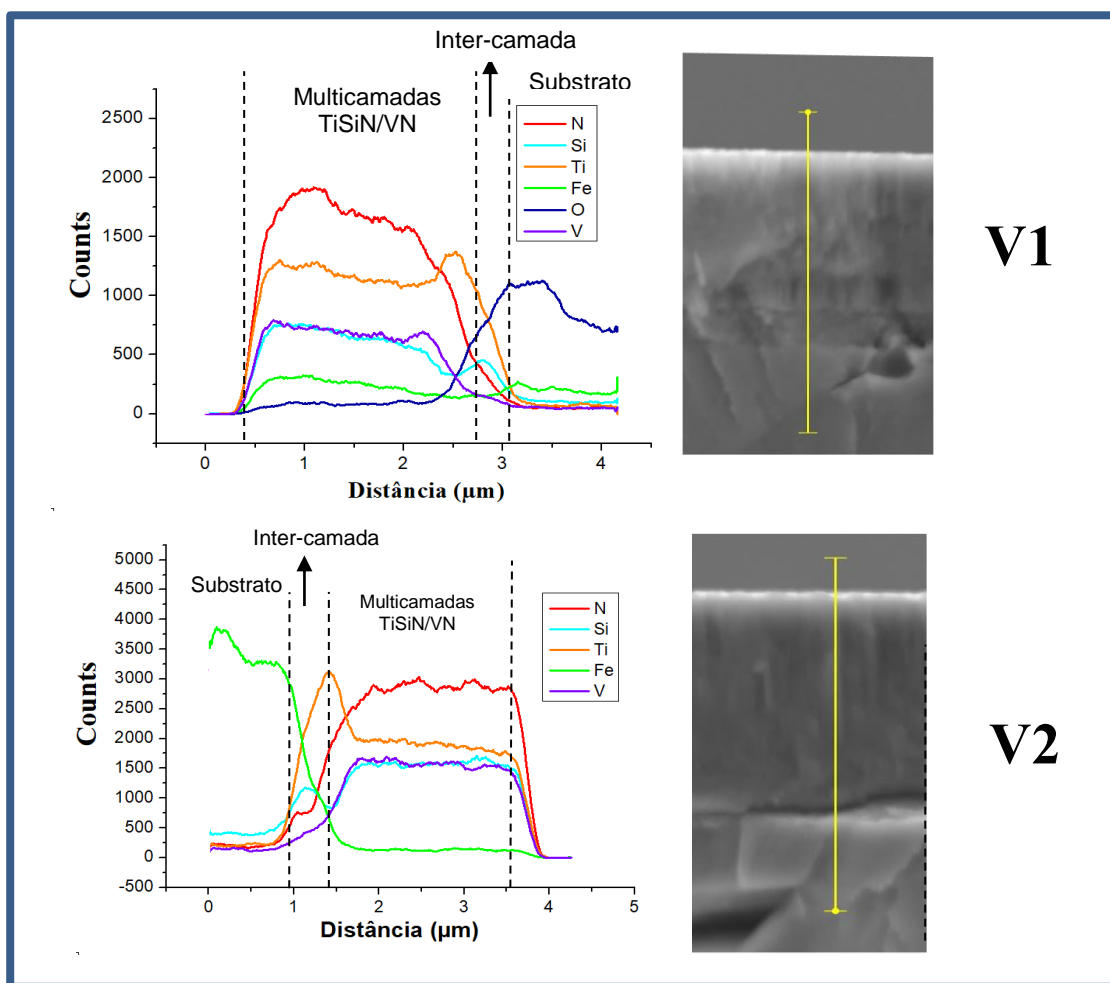


Figura 44- Perfis de composição química em profundidade nos revestimentos TiSiN/VN

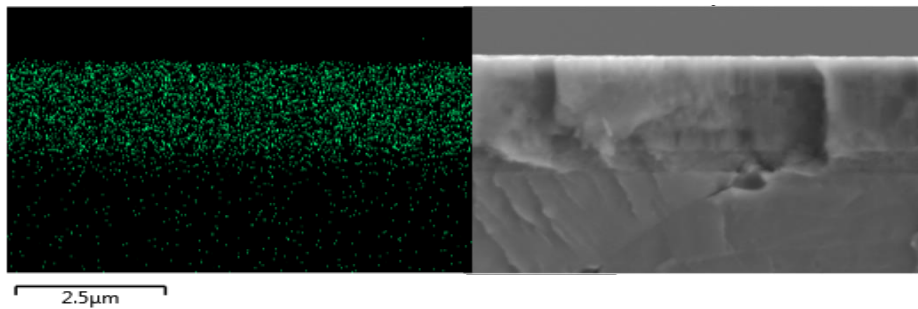


Figura 45- Mapa de distribuição elemental de vanádio obtidos por SEM-EDS para o revestimento V1

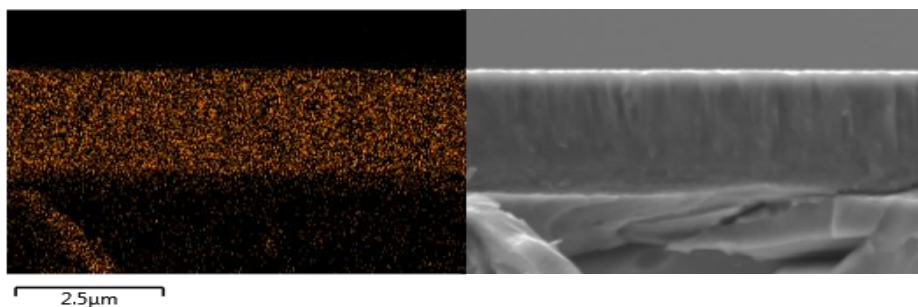


Figura 46- Mapa de distribuição elemental de vanádio obtidos por SEM-EDS para o revestimento V2

4.6. Resistência à Oxidação: Testes de ganho de massa contínua e isotérmica

As análises Termogravimétricas (TGA) foram conduzidas, de modo a averiguar o efeito da adição de prata na temperatura de início do ponto de oxidação e a resistência à oxidação dos revestimentos. No caso dos revestimentos do sistema TiSiN/VN a mesma técnica foi usada para averiguar o efeito da alteração da espessura da camada de TiSiN nestas propriedades. As análises conduzidas de modo a determinar o ponto de início de oxidação foram realizadas aquecendo os revestimentos até 1200°C numa atmosfera rica em O₂, impondo um incremento de temperatura de 20°C/min, sendo de seguida arrefecidas até à temperatura ambiente. A resistência à oxidação isotérmica dos revestimentos foi depois avaliada expondo os revestimentos a 800°C durante duas horas para o caso dos revestimentos com adições de prata. A temperatura de exposição exotérmica para os revestimentos do sistema TiSiN/VN foi de 600°C durante 30 min. Foi constatado que para os revestimentos do sistema TiSiN/TiN(Ag), a temperatura de início de oxidação é de cerca de 720 °C e que a progressiva adição de prata não promove alterações nesta temperatura (*ver figura 47*). No entanto, com a progressiva adição de prata, é visível que as curvas de oxidação se desviam

para valores inferiores de temperatura, sugerindo que a prata promove uma diminuição da resistência à oxidação dos revestimentos. O patamar horizontal nos revestimentos P1 e P2 revelam que os filmes depois de exposição a 1200 °C ficam totalmente oxidados (*ver figura 47*). O facto da adição de prata não alterar a temperatura de início de oxidação encontra-se de acordo com trabalhos realizados anteriormente, em que se estudou o efeito da incorporação de prata na resistência à oxidação de filmes de TiSiN depositados em monocamada [161]. É no entanto de realçar que os presentes revestimentos apresentam temperaturas de inicio de oxidação inferiores aos revestimentos monocamada referidos anteriormente (720 °C em comparação com 850°C). De fato o ponto de início de oxidação do sistema em multicamada revela ser uma temperatura intermédia entre o ponto de início de oxidação das camadas de TiSiN (950 °C) e TiN (500 °C).

Os ensaios e oxidação a temperatura isotérmica confirmam que a resistência à oxidação tende a diminuir com a adição de prata, corroborando os resultados dos testes realizados para avaliar o ponto de início de oxidação (*ver figuras 47*). Constata-se que a amostra P0 regista uma estabilização da massa ganha por oxidação, enquanto as amostras P1 e P2 registam subidas indiscriminadas destes valores, apesar de ser notável um ligeiro achatamento das curvas a partir dos 2000 segundos. Verificou-se também que os revestimentos multicamada do sistema TiSiN/TiN(Ag) apresentam menor resistência à oxidação do que os mesmos revestimentos depositados como monocamada, com composição química semelhante [162,163].

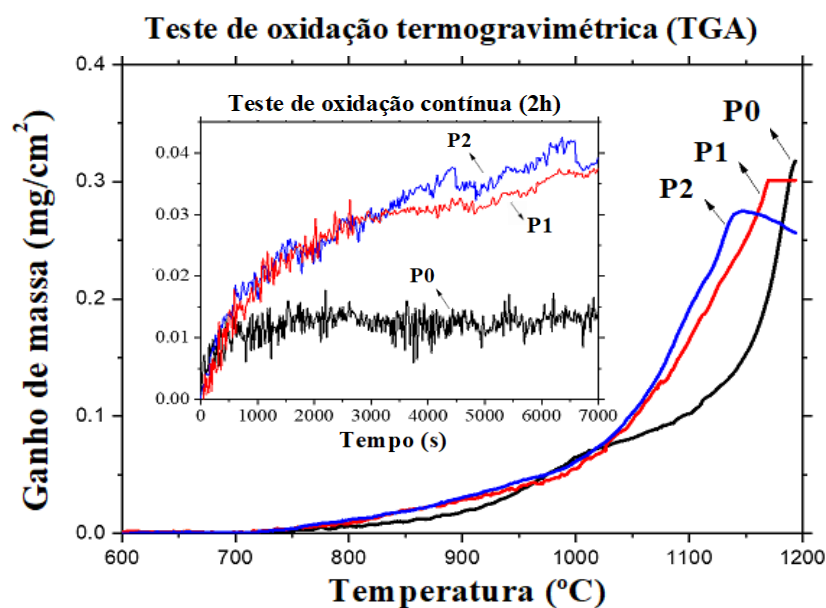


Figura 47- Evolução da massa devido à oxidação em função da temperatura para os revestimentos do sistema TiSiN/TiN(Ag)

Foi ainda aferido que para os revestimentos TiSiN/VN, a temperatura de início de oxidação é de cerca de 650 °C, para o revestimento V1 e de 570 °C para a amostra V2 (*ver figura 48*). É descrito nos trabalhos de Lewis et al. [164], Zhou et al. E Franz et al. [165], onde foi estudado o comportamento à oxidação de revestimentos TiAlN/VN e CrAlVN que a incorporação de vanádio tende a diminuir o ponto de início de oxidação (em termos de temperatura), já que evita a formação de camadas contínuas e protetoras de óxidos de Al, Si e Cr. A redução da espessura da camada de vanádio diminui assim o ponto de início de oxidação dos revestimentos. Além disso, o desvio da curva de oxidação para valores inferiores de temperatura também sugere um abaixamento da resistência à oxidação com a diminuição da espessura da camada de TiSiN. Este resultado corrobora, como esperado, com a formação de camadas de óxido menos protetivas quando a camada de TiSiN for mais fina. O patamar horizontal nas curvas presentes na *figura 48* revelam que os revestimentos estão totalmente oxidados a 670 °C. Verifica-se ainda que a oxidação de ambos os revestimentos ocorre rapidamente no intervalo de temperatura compreendido entre o ponto de início de oxidação e 670 °C.

Por sua vez os ensaios de oxidação a temperatura isotérmica estão em conformidade com os resultados provenientes dos testes de oxidação a temperatura crescente, em que é visível que a resistência à oxidação tende a diminuir com o aumento do teor de vanádio e a redução das camadas de TiSiN (*ver figura 48*). Verifica-se que a amostra V2 regista oxidação rápida e brusca para tempos prematuros, enquanto a amostra V1 regista incrementos de massa suaves e de valores menores. Aferiu-se como espectável, que a resistência à oxidação isotérmica dos revestimentos multicamada TiSiN/VN aqui tratados, é inferior àquela observada em trabalhos anteriores para revestimentos monocamada do sistema Ti-Si-V-N com composição química semelhante [162,163].

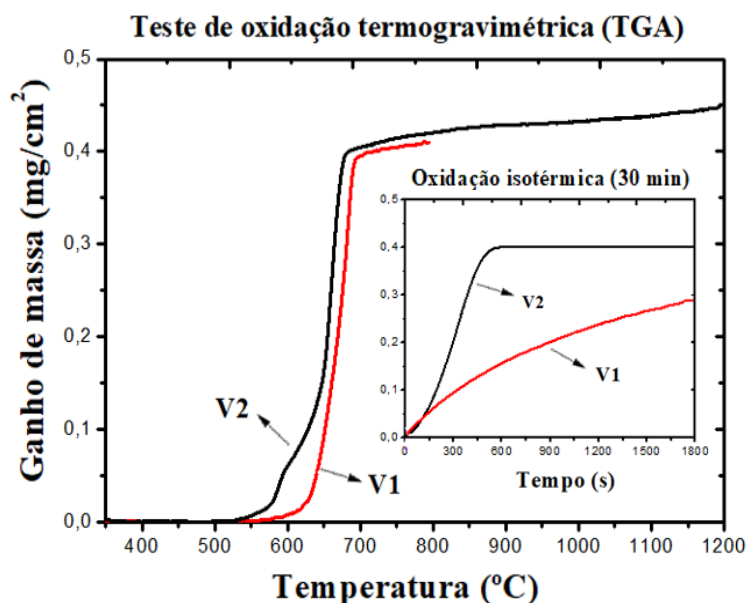


Figura 48- Evolução da massa ganha devido à oxidação em função da temperatura para os revestimentos do sistema TiSiN/VN

5. CONCLUSÃO

O trabalho realizado nesta dissertação teve como objetivo a caracterização dos revestimentos auto-lubrificantes, depositados atômica por PVD e baseados uma arquitetura multicamada do tipo TiSiN/TiN(Ag) e do tipo TiSiN/VN. No primeiro caso foi estudada a influência da adição de Ag no revestimento e no segundo caso foi estudado a influência da alteração da espessura da camada de TiSiN, nas propriedades dos revestimentos TiSiN/TiN(Ag) e TiSiN/VN, respetivamente. Os revestimentos foram caracterizados quanto à sua composição química, morfologia, estrutura cristalina, propriedades mecânicas e resistência à oxidação isotérmica e a temperatura crescente. Procedeu-se ainda ao seu recozimento, de modo a averiguar se o controlo da difusão do elemento auto-lubrificante para a superfície se processa de forma eficaz. Dos resultados obtidos é possível concluir que:

- Ambos os revestimentos apresentam estruturas multicamadas com morfologias colunares que se estendem desde o substrato até à superfície

- A adição de prata no revestimento TiSiN/TiN(Ag) promove a densificação da sua morfologia e a redução das camadas de TiSiN no revestimento TiSiN/VN possui o efeito contrário
- Os valores de dureza, módulo de elasticidade, cargas críticas de adesão e valores das tensões residuais diminuem com a elevação do teor de prata para os revestimentos do sistema TiSiN/TiN(Ag).
- A redução da espessura da camada de TiSiN nos revestimentos do sistema TiSiN/VN também reduz a dureza, módulo de elasticidade, cargas críticas de adesão e valores de tensões residuais.
- O grau de cristalinidade dos filmes aumenta com o recozimento ao passo que a sua morfologia não sofre modificações.
- Os valores de dureza e módulo de elasticidade dos revestimentos TiSiN/TiN(Ag) tendem a aumentar com o recozimento, enquanto que os valores destas grandezas não são alteradas para os revestimentos TiSiN/VN
- O recozimento mostrou que ambas as arquiteturas de revestimentos permitem controlar a difusão da fase lubrificante em atmosfera protetora.
- A resistência à oxidação dos revestimentos tende a diminuir com o aumento do teor de prata nos revestimentos de TiSiN/TiN(Ag) e com a diminuição da espessura de TiSiN para os revestimentos TiSiN/VN.

Tendo em consideração os pontos descritos acima, é possível concluir que o objetivo inicial a que a dissertação se propunha é conseguível e que a aplicação destes revestimentos em ferramentas para maquinação de titânio pode constituir a solução para ultrapassar a difícil maquinação deste metal. Contudo, é espectável um melhor comportamento dos revestimentos do sistema TiSiN(TiN(Ag) devido às suas melhores propriedades mecânicas e de resistência à oxidação, quando comparados com os revestimentos TiSiN/VN.

5.1. Trabalhos futuros

De modo prever o comportamento dos revestimentos em condições reais de serviço os seguintes tipos de caracterização são sugeridos para trabalhos futuros:

- Caracterização tribológica dos revestimentos a alta temperatura contra diferentes contra-corpos.
- Aplicação de revestimentos em ferramentas de corte e testes reais de maquinação

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] D. Leszek, *Significance of materials science for the future development of societies*, Journal of Materials Processing Technology, 175 (2006) 133-148
- [2] C.R. Dandekar, Y.C. Shin, J. Barnes, *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, 50 (2010) 174-182
- [3] H. Çalışkan, M. Küçükköse, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 50 (2015) 304-312
- [4] A. Pramanik, *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 70 (2014) 919-928
- [5] M. J. Donachie, *Titanium: a technical guide*, ASM International, Metals Park, OH 44073, 1988
- [6] X. Yang and C. Liu, *Machining Science and Technology* 3 (1999) 107
- [7] C.M. A. Inspektor, M. Rowe, M. Beblo, N. Waggle, *Engineered Coatings for Machining Stainless Steel and High Temperature Alloys*, Presented at the 41st International conference on Metal Coatings and Thin Films, San Diego, (2014)
- [8] E.M. Trent, *Metal Cutting*, 3rd ed., Butterworth-Heinemann, London, (1991)
- [9] W.W. Gilbert, *Economics of Machining*, ASM, Cleveland, (1950)
- [10] A. Niazi, J.S. Dai, S. Balabani, L. Seneviratne, *Journal of Manufacturing Science and Engineering*, 128 (2005) 563-575
- [11] M. Tadeusz, H. Paczkowski, T. Pimenov, D. Szyuka, *Using CAD CAM system for manufacturing of innovative cutting tool*, Procedia Manufacturing 22, (2018) 160-165
- [12] G.S Upadhyaya, E.M Trent, P.K Wright, *Metal cutting* (4th edition), (2004)
- [13] *Science of Sintering*, Butterworth-Heinemann, Boston. 36, (2000)
- [14] M. Peters, J. Hemptenmacher, J. Kumpfert and C. Leyens, *Titanium and Titanium Alloys*, Christoph Leyens and Manfred Peters, Wiley-VCH, Germany, (2003), 1
- [15] V. A. Joshi, *Titanium alloys: an atlas of structures and fracture features*, CRC Press -Taylor & Francis Group, 6000 Broken Sound Parkway NW, Suite 300 Boca Raton, FL 33487-2742, (2006)
- [16] H. Sibus, *Titanium and Titanium Alloys*, ed. by Christoph Leyens and Manfred Peters, Wiley-VCH, Germany, (2003), 231
- [17] M. J. Donachie, *Titanium: a technical guide*, ASM International, Metals Park, OH 44073, (1988)
- [18] J. Emsley, *An A-Z Guide to the Elements*, Oxford University Press, England, (2001)
- [19] S. Semiatin, V. Seetharaman, I. Weiss, *JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society* 49, 33
- [20] A. Abotiheen, B. Mohamed, B. Balasubramanian, R. Ataollahi Oshkour, *Machining of Titanium Alloys: A Review. Proceedings of The Institution of Mechanical Engineers Part B-journal of Engineering Manufacture*, (2011)
- [21] <http://www.supralloys.com/titanium-grades.php> (05/06/2020)

- [22] *The ISCAR Reference Guide for Machining Titanium*, IMC International Metalworking Companies, (2019)
- [23] J.P.Davin, *Machining: fundamentals and recent advances*, Springer, London, 2008
- [24] V.P. Astakhov, *Tribology of Metal Cutting*, Elsevier, London, 2006
- [25] M.C. Shaw, *Metal cutting principles*, 2nd ed., Oxford University Press, Oxford, 2005
- [26] K. Osama, *Design for Machining*, Nile Valley University, (2019)
- [27] S. Kalpakjian, *Machining Processes and Machine Tools*, (2006), 13-56
- [28]<https://www.imachine.com.tw/high-speed-turning-lathe/ERL-series.html> (10/06/2020)
- [29] E.M. Trent, *Metal Cutting*, 3rd ed., Butterworth-Heinemann, London, (1991)
- [30] H. Tschätsch, *Applied Machining Technology*, Springer, (2009)
- [31]http://www.mmuscarbide.com/technical_information/tec_rotating_tools/drills/tec_drills_technical_top/tec_dmi_terminology (13/06/2020)
- [32] P. M Groover, *Fundamentals of Modern Manufacturing*, WILEY Inc., 2^o.International Edition, (2002)
- [33] E. Paul, *Materials and Processes in Manufacturing*, McMillanPublishing, (2000)
- [34]https://www.tahience.com/universalmillingmachine/universalmillingmachine_667.html (14/06/2020)
- [35]<https://www.unimillingmachine.com/universal-milling-machine/lm1450a.html> (14/06/2020)
- [36]E. Ezugwu, J. Bonney, Y. Yamane, *Journal of Materials Processing Technology*, 134 (2003) 233
- [37]M. Donachie, *Titanium: a technical guide*, Asm Intl., (2000)
- [38]M. Donachie, *Titanium: a technical guide*, Metals Park, OH 44073, Asm Intl, (1988)
- [39] D.C Kirk, *Tools and Dies for Industry*, London 1976-7
- [40]S. Jaffery, P. Mativenga, *Wear mechanism analysis for turning Ti-6Al-4V*, The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, (2012)
- [41] *Titanium machining guide*, KENAMETAL (2015)
- [42]<https://titaniumprocessingcenter.com/titanium-technical-data/titanium-history-developments-and-applications> (12/06/2020)
- [43]<https://www.mmsonline.com/articles/the-right-tool-for-milling-titanium> (12/06/2020)
- [44]<https://me-mechanicalengineering.com/cutting-tool-materials/>
- [45]V. ChaveriniI, *Aços e Ferros Fundidos*, 4^a Edição, São Paulo, (1977)
- [46]A. Shokrani, V. Dhokia, S. T. Newman, *Environmentally conscious machining of difficult-to-machine materials with regards to cutting fluids*, International Journal of Machine Tools & Manufacture, 57, (2012), 83-101
- [47] S. Debnath, M. M. Reddy, Q. S. Yi, *Environmental friendly cutting fluids and cooling techniques in machining: A Review*, Journal of Cleaner Production, 83, (2014), 33-47
- [48] M. E. Baradie, *Cutting fluids: PartI. Characterisation*, Journal of Materials Processing Technology. 56, (1996), 786-797,
- [49] E. Oberg, F. D. Jones, H. L. Horton, H. H. Ryffel, *Machinery's Handbook & Guide Machinery's Handbook*, 27th ed., Industrial Press, (2004), 1143-1146
- [50] D. Dudzinski, A. Devillez, A. Moufki, D. Larrouquere, V. Zerrouski, J. Vigneau, *A Review on developments towards dry and highspeed machining of Inconel 718 alloy*, International Journal of Machine Tools & Manufacture, 44, (2004), 439-456
- [51]Y. M. Shashidhara, S. R. Jayaram, *Vegetable oils as a potential cutting fluid-an evolution*, Tribology International, 43, (2010) , 1073-1081
- [52] Z. Mon, T. Sharif, S. Venkatesh, V. Masri, *Performance of Nitrogen Gas as a Coolant in Machining of Titanium*. Advanced Materials Research, (2011), 264-265

- [53] R.B. Silva, R. Ezugwu, E. Bonney, J. Machado, *The Effect of Argon-Enriched Environment in High-Speed Machining of Titanium Alloy*, Tribology Transactions. 48, (2005), 18-23
- [54] S. Deshpande, Y. Deshpande, *A Review On Cooling Systems Used In Machining Processes*, (2019)
- [55] S. Paul, A. Chattopadhyay, *A study of effects of cryo-cooling in grinding*, International Journal of Machine Tools and Manufacture, 35, (1995), 109–117
- [56] K. K. Kumar, S. K. Choudhury, *Investigation of tool wear and cutting force in cryogenic machining using design of experiments*, Journal of Materials Processing Technology, 203, (2008), 95–101
- [57] M. Nalbant, Y. Yildiz, *Effect of cryogenic cooling in milling process of AISI 304 stainless steel*, Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 21, (2011), 72–79
- [58] Y. V. Deshpande, A. B. Andhare, P. M. Padole, *How cryogenic techniques help in machining nickel alloys? A review*, Machining Science And Technology, (2017), 1-42
- [59] A. A. Khan, I. Mirghan, I. Ahmed, *Improving tool life using cryogenic cooling*, Journal of Material Processing Technology, 196, (2008) 149-154
- [61] Y. Kaynak, T. Lu, I. Jawahir, *Cryogenic machining-induced surface integrity: a review and comparison with dry, MQL, and flood*, (2014)
- [62] <https://www.americanmachinist.com/shop-operations/article/21892126/why-arent-more-manufacturers-using-minimum-quantity-lubrication> (14/06/2020)
- [63] T. Othani, H. Yokogawa, *The Effects of Work Piece Hardness on Tool Wear Characteristics*, Bulletin Japan Society of Precision Engineering, 22, September (1988)
- [64] Y. Kamata, T. Obikawa, *High speed MQL finish-turning of Inconel 718 with different coated tools*, Journal of Material Processing Technology, (2007) 192-193, 281-286
- [65] S. M. Ali, N. R. Dhar, S. K. Dey, *Effect of Minimum Quantity Lubrication (MQL) on cutting performance in turning medium carbon steel by uncoated carbide insert at different speed-feed combinations*, Advances in Production Engineering & Management, 63, (2013), 185-196
- [66] B. Barros, T. Silva, R. Canarim, *Utilization of teflon and aluminum oxide for wheel cleaning in Minimum Quantity Lubrication (MQL) grinding*, Materials Research, 17, pp.23-32 (2014)
- [67] T. Ngo, V. Hoang, S. Hoang, *Research on Applying Nano Cutting Oils in Spur Gear Hobbing Process*, World Journal of Engineering and Technology, 5, 286-298 (2017)
- [68] J. Kananathan, M. Samykan, K. Sudhakar, S. R. Subramanian, S. K. Selavamani, N. M. Kumar, N. W. Keng, K. Kadirgana, W. A.W. Hamzah, W. S. W. Harun, *Nanofluid coolant for grinding process: An overview*, Material Science and Engineering 342, 012078, (2018)
- [69] K. Sodavadia, A. Makwana, *Experimental investigation on the performance of coconut oil based nano fluid as lubricants during turning of AISI 304 austenitic stainless steel*, International Journal of Advanced Mechanical Engineering, 4, 55-60 (2014)
- [70] T. Otanicar, P. E. Phelan, R. S. Prasher, G. Rosengarten, *Small particles, big impacts: a review of the diverse applications of nanofluids*, (2013)
- [71] D. Setti, S. Ghosh, P. Rao, *Application of nano cutting fluid under minimum quantity lubrication (MQL) technique to improve grinding of Ti-6Al-4V alloy*, Proceedings of World Academy of Science, Engineering and Technology, 70, (2012) 512-516
- [72] T. L. Ginta, A. K. M. N. Amin, *SEGi Review* 3 (2010), 25
- [73] M. Hossain, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering* 3, (2008), 320
- [74] T. L. Ginta, *European Journal of Scientific Research* 27 (2009), 384

- [75] S. Sun, M. Brandt and M. Dargusch, *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, 50, (2010), 663
- [76] E. O. Ezugwu, *Journal of Materials Processing Technology*, 185, (2007), 60
- [77] H. A. Kishawy, L. Li, A.I. El-Wahab, *International Journal of Machine Tools and Manufacture* 46, (2006), 1680
- [78] P. Chen, T. Hoshi, *JAPON (Revue)*, 25, (1991), 267
- [79] S. Smith, *Cirp Annals-Manufacturing Technology*, 58, (2009), 97
- [80] A. Sharman, J. Hughes, K. Ridgway, *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part B: Journal of Engineering Manufacture*, 222, (2008), 653
- [81] S. K. Sahu, *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, 43, (2003), 617
- [82] T. D. Marusich, *ASME, MED-23313*, (2001), 115
- [83] E. Ezugwu, *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, 45, (2005), 1353
- [84] N. Canter, *The Possibilities and Limitation of Dry Machining*, (2009)
- [85] G.M Krolczyk., P Nieslony, R.W. Maruda, S. Wojciechowski, *Dry Cutting Effect in Turning of a Duplex Stainless Steel as a Key Factor in Clean Production*, Journal of Cleaner Production (2016)
- [86] V. Bhokse., S. Chinchankar, P. Anerao, A. Kulkarni., *Experimental Investigations on Chip Formation and Plowing Cutting Forces during Hard Turning Materials*, 2, (2015)
- [87] A.K Sharma., A.K Tiwari., A.R Dixit., *Effects of Minimum Quantity Lubrication (MQL) in Machining Processes Using Conventional and Nanofluid Based Cutting Fluids: A Review*, J. Clean. Prod. 127, 1-18
- [88] G. Landgraf, *Dry Goods - Factors to Consider when Dry or Near-Dry Machining*, Cutting tool Eng, 56, 1, (2004), 28-35
- [89] <https://www.moldmakingtechnology.com/articles/how-to-choose-the-right-tool-coating-for-your-machining-application> (15/06/2020)
- [90] J. Braz, *Chemical. Engineering*, 18, São Paulo, (2001)
- [91] J.A Santiago, I. Fernández-Martínez, A. Wennberg, J.M. Molina-Aldareguia, M. Castillo-Rodríguez, *Adhesion enhancement of DLC hard coatings by HiPIMS metal ion etching pretreatment*, Surface and Coatings Technology, 348 (2018), 787-796
- [92] A. Cavaleiro, M.T Vieira, *Textos de Apoio às disciplinas: Engenharia de Superfícies e Degradação e Proteção de Superfícies*, Coimbra, (1995)
- [93] M. Samuelsson, *High power impulse magnetron sputtering under industrial conditions*, Doctoral Thesis in Chemistry and Biology, Department of Physics, Linköping Studies in Science and Technology, Linköping, (2011)
- [94] D. Lundin, *The HiPIMS Process*, Doctoral Thesis in Chemistry and Biology, Department of Physics, Linköping Studies in Science and Technology, Linköping, (2010)
- [95] F. Ferreira, *Process-Properties Relations in Deep Oscillation Magnetron Sputtering*, Tese de Doutorado em Engenharia Mecânica na especialidade de Engenharia de Superfícies, Departamento de Engenharia Mecânica, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade de Coimbra, Coimbra, (2017)
- [96] H. Adachi, T. Hata, K. Wasa, *Handbook of Sputtering Technology* (Second Edition), 2012
- [97] G.J. Wolfe, C.J. Petrosky, D.T. Quinto, *Vacuum Surfaces and Films*, Journal of Vacuum Science & Technology, 4, (1986), 2747-2754
- [98] R. Milovic, E.F. Smart and M.L.H. Wise, *Material Science Technology*, 2, (1986), 59
- [99] R. Barrell and D.S. Rickerby, *Met. Mater*, (1989), 468
- [100] R.L. Hatschek, *American Machinist*, Special Report 752, (1983), 129
- [101] F.J. Teeter, *SME Technical Paper*, (1989), 490
- [102] B. Malliet, J.P. Celis, J.R. Roos, L.M. Stals and M. van Stappen, *Wear*, 142, (1991), 151
- [103] B. Garside and R. Sanderson, *Met. Mater*, (1991), 165

- [106] C. Wick, *Manufacturing Engineering*, 98, (1987), 38
- [107] M.V. Kowstubhan and P.K. Philip, *Wear*, 143, (1991), 267
- [108] J.S. Koehler, *Physical Review B*, 2, (1970), 547-551
- [108] V. Vereschaka, A. Vereschaka, *Multilayer composition coatings for cutting tools: Formation and performance properties*, *Mechanics & Industry*, (2017), 18
- [109] S. Vepřek, *Nanostructured Superhard Materials*, in: *Handbook of Ceramic Hard Materials*, Wiley-VCH Verlag GmbH, (2008), 104-139
- [110] S. Veprek, A.S. Argon, *Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 20 (2002), 650-664
- [111] B. Breidenstein, B. Denkena, *CIRP Annals*, 62, (2013), 67-70
- [112] <https://www.hannibalscarbide.com/technical-support/titanium-coatings.php> (20/06/2020)
- [113] A. Kimura, H. Hasegawa, K. Yamada, T. Suzuki, *Surface and Coatings Technology*, 120-121, (1999), 438-441
- [114] M. Zhou, Y. Makino, M. Nose, K. Nogi, *Thin Solid Films*, 339, (1999), 203-208
- [115] I. Tsutomu, S. Hiroshi, *Thin Solid Films*, 195, (1991), 99-110
- [114] P.H. Mayrhofer, A. Hörling, L. Karlsson, J. Sjöln, T. Larsson, C. Mitterer, L. Hultman, *Applied Physics Letters*, 83, (2003), 2049-2051
- [115] L. Kara, H. Gahramanzade, O. Karadayi, *The effect of TiN, TiAlN, CrAlN, and TiAlN/TiSiN coatings on the wear properties of AISI H13 steel at room temperature*, 6, (2019)
- [116] T. Sato, T. Yamamoto, H. Hasegawa, T. Suzuki, *Surface and Coatings Technology*, 201, (2006), 1348-1351
- [117] W. Tillmann, S. Momeni, F. Hoffmann, *Tribology International*, 66, (2013), 324-329
- [118] M. Pfeiler, K. Kutschej, M. Penoy, C. Michotte, C. Mitterer, M. Kathrein, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 27, (2009), 502-506
- [119] L.A. Donohue, I.J. Smith, W.D. Münz, I. Petrov, J.E. Greene, *Surface and Coatings Technology*, 94-95, (1997) 226-231
- [120] H. Holleck, V. Schier, *Multilayer PVD coatings for wear protection*, *Surface Coating Technology*, 76-77, (1995), 328-36
- [121] A. M. Peters, *Development of a model graded architecture for chromium nitride coatings deposited by cathodic arc evaporation for wear resistant and forming applications*, (1999)
- [122] D. Zhong, *Synthesis, processing and modeling of a graded coating architecture for glass molding dies and forming tools*, (2001)
- [123] D. Zhong Peters, E. Hixson, B. Mishra, *Processing, properties and modeling of graded thin films/ coating systems*, (2002), 884-94
- [124] R. Hahn, M. Bartosik, R. Soler, C. Kirchlechner, G. Dehm, P.H. Mayrhofer, *Superlattice effect for enhanced fracture toughness of hard coatings*, (2016)
- [125] P. E. Hovsepian, D. B. Lewis, W. D. Munz, S. B. Lyon, *Combined cathodic arc/unbalanced magnetron grown CrN/NbN superlattice coatings for corrosion resistant applications*, *Surface Coating Technology* (1999), 120-121, 535-41
- [126] C. Ducros, F. Sanchette, *Surface and Coatings Technology*, 201 (2006) 1045-1052
- [127] S. Vepřek, *Nanostructured Superhard Materials*, in: *Handbook of Ceramic Hard Materials*, Wiley-VCH Verlag GmbH, (2008), 104-139
- [128] S. Veprek, A.S. Argon, *Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 25, (2007)
- [129] A.A. Voevodin, J.S. Zabinski, *Thin Solid Films*, 370, (2000), 223-231
- [130] A.A. Voevodin, C. Muratore, S.M. Aouadi, *Surface and Coatings Technology*, 257, (2014), 247-265

- [131] P.E. Hovsepian, A.P. Ehiasarian, I. Petrov, *Surface Engineering*, 26, (2010), 610-614
- [132] R. Franz, C. Mitterer, *Surface and Coatings Technology*, 228, (2013), 1-13
- [133] A. Erdemir, *Modern Tribology Handbook*, CRC Press, 2, (2001), 787
- [134] I. Shipway, *Tribology: Friction and Wear of Engineering Materials*, 2nd Edition, (2017), 64
- [135] W.A. Glaeser, *Materials for Tribology*, Elsevier, Amsterdam, (1992)
- [136] K. Kutschej, C. Mitterer, C.P. Mulligan, D. Gall, *Advanced Engineering Materials*, 8 (11), (2006), 1125
- [137] H. Köstenbauer, G.A. Fontalvo, C. Mitterer, J. Keckes, *Tribological Properties of TiN/Ag Nanocomposite Coatings*, *Tribology Letters* 30, (2008)
- [138] P. Papi, C. Mulligan, D. Gall, *Thin Solid Films*, 524, (2012), 211
- [139] C. Muratore, J. Hu, A. Voevodin, *Thin Solid Films*, 515, (7–8), (2007), 3638
- [140] A. Erdemir, *Tribology Letters*, 8 (2–3), (2000), 97
- [141] A. Magnéli, *Acta Crystallographica*, 6, (1953), 495
- [142] S. Andersson, B. Collén, U. Kuylenstierna, A. Magnéli, *Acta Chemica Scandinavica*, 11, (1957), 1641
- [143] M. Woydt, A. Skopp, I. Dörfel, K. Witke, *Tribology Transactions*, 42, (1999), 21
- [144] M.N. Gardos, *Tribology Transactions*, 31, (1988), 427
- [145] M.N. Gardos, H.-S. Hong, W.O. Winer, *Tribology Transactions*, 22, (1990), 209
- [146] M.N. Gardos, *Tribology Letters* 8, (2–3), (2000), 65
- [147] M. Zhou, Y. Makino, M. Nose, K. Nogi, *Thin Solid Films*, 339, (1999), 203-208
- [148] I. Tsutomu, S. Hiroshi, *Thin Solid Films*, 195, (1991), 99-110
- [149] P.H. Mayrhofer, A. Hörling, L. Karlsson, J. Sjöln, T. Larsson, C. Mitterer, L. Hultman, *Applied Physics Letters*, 83, (2003), 2049-2051
- [150] H. Wriedt, *The OV (oxygen-vanadium) system*, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 10, (1989), 271–277.
- [151] S. Beke, *Thin Solid Films*, 519, (2011), 176
- [152] J. Patscheider, T. Zehnder, M. Diserens, *Structure–performance relations in nanocomposite coatings*, *Surface Coating Technology*, 146-147, (2001), 201-208
- [152] F. Fernandes, A. Loureiro, T. Polcar, A. Cavaleiro, *The effect of increasing V content on the structure, mechanical properties and oxidation resistance of Ti–Si–V–N films deposited by DC reactive magnetron sputtering*, *Applied Surface Science*, 289, (2014), 114-123
- [153] J. Houska, J.E. Klemberg-Sapieha, L. Martinu, *Atomistic simulations of the characteristics of TiSiN nanocomposites of various compositions*, *Surface Coating Technology* 203, (2009), 3348-3355
- [154] J. Patscheider, T. Zehnder, M. Diserens, *Structure–performance relations in nanocomposite coatings* *Surface Coating Technology*. 146-147 (2001) 201–208
- [155] F. Fernandes, S. Calderon V, P.J. Ferreir, A. Cavaleiro, J.C. Oliveira, *Low peak power deposition regime in HiPIMS: Deposition of hard and dense nanocomposite Ti-Si-N films by DOMS without the need of energetic bombardment*, *Surface Coating Technology*, 397, (2020)
- [156] M. Mekicha, *The effect of V content on the structure, mechanical properties, and tribological behaviour of Ti-Si-V-N films deposited by HiPIMS in deep oscillation magnetron sputtering (DOMS) mode*, Universidade de Coimbra, (2015)
- [157] D. Cavaleiro, S. Carvalho, A. Cavaleiro, F. Fernandes, *TiSiN(Ag) films deposited by HiPIMS working in DOMS mode: Effect of Ag content on structure, mechanical properties and thermal stability*, *Applied Surface Science*, 478, (2019) 426–434
- [158] C. Dang, J. Li, Y. Wang, Y. Yang, Y. Wang, J. Chen, *Influence of multi-interfacial structure on mechanical and tribological properties of TiSiN/Ag multilayer coatings*, *Journal of Materials Science* 52, (2017), 2511–2523

-
- [159] C. Dang, J. Li, Y. Wang, Y. Yang, Y. Wang, J. Chen, *Influence of Ag contents on structure and tribological properties of TiSiN-Ag nanocomposite coatings on Ti-6Al-4V*, Applied Surface Science. 394, (2017), 613–624
- [160] U. Helmersson, S. Todorova, S.A. Barnett, J.E. Sundgren, L.C. Markert, J.E. Greene, *Journal of applied Physics* 62, (1987), 481
- [161] D. Cavaleiro, A. Cavaleiro, S. Carvalho, F. Fernandes, *Oxidation behaviour of TiSiN(Ag) films deposited by high power impulse magnetron sputtering*, Thin Solid Films, (2019)
- [162] D. Cavaleiro, A. Carvalho, F. Fernandes, *Oxidation behaviour of TiSiN(Ag) films deposited by high power impulse magnetron sputtering*, Thin Solid Films, (2019)
- [163] A. Al-Rjoub, A. Cavaleiro, F. Fernandes, *Influence of Ag alloying on the morphology, structure, mechanical properties, thermal stability and oxidation resistance of multilayered TiSiN/Ti(Ag)N films*, Materials & Design, (2020)
- [164] D.B. Lewis, S. Creasey, Z. Zhou, J.J. Forsyth, A.P. Ehiasarian, P.E. Hovsepian, Q. Luo, W.M. Rainforth, W.D. Münz, *The effect of (Ti+Al):V ratio on the structure and oxidation behaviour of TiAlN/VN nano-scale multilayer coatings*, Surface Coating Technology, (2004), 177–178
- [165] Z. Zhou, W.M. Rainforth, D.B. Lewis, S. Creasy, J.J. Forsyth, F. Clegg, A.P. Ehiasarian, P.E. Hovespian, W.D. Münz, *Oxidation behaviour of nanoscale TiAlN/VN multilayer coatings*, Surface Coating Technology, (2004), 177–178, 198-203
- [166] F. Fernandes, A. Loureiro, T. Polcar, A. Cavaleiro, *The effect of increasing V content on the structure, mechanical properties and oxidation resistance of Ti-Si-V-N films deposited by DC reactive magnetron sputtering*, Applied Surface Science, (2014)