



Desenvolvimento e caracterização de filmes finos de crómio produzidos por Sputtering em peças poliméricas

ANDREIA DE ALBUQUERQUE FERREIRA

novembro de 2020

DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS DE CRÓMIO PRODUZIDOS POR *SPUTTERING* EM PEÇAS POLIMÉRICAS

Andreia de Albuquerque Ferreira

1150919

2020

Instituto Superior de Engenharia do Porto

Departamento de Engenharia Mecânica



POLITÉCNICO
DO PORTO

isep

DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS DE CRÓMIO PRODUZIDOS POR *SPUTTERING* EM PEÇAS POLIMÉRICAS

Andreia de Albuquerque Ferreira

1150919

Dissertação apresentada ao Instituto Superior de Engenharia do Porto para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Mecânica, realizada sob a orientação do Doutor Francisco José Gomes da Silva, professor adjunto do Departamento de Engenharia Mecânica do ISEP e sob coorientação do Doutor Arnaldo Manuel Guedes Pinto, professor adjunto do Departamento de Engenharia Mecânica do ISEP.

2020

Instituto Superior de Engenharia do Porto

Departamento de Engenharia Mecânica

POLITÉCNICO
DO PORTO

isep

JÚRI

Presidente

Doutora Rafaela Carla Barros Casais

Professora Adjunta, Instituto Superior de Engenharia do Porto

Orientador

Doutor Francisco José Gomes da Silva

Professor Adjunto, Instituto Superior de Engenharia do Porto

Coorientador

Doutor Arnaldo Manuel Guedes Pinto

Professor Adjunto, Instituto Superior de Engenharia do Porto

Arguente

Doutor António Manuel de Bastos Pereira

Professor Associado com Agregação da Universidade de Aveiro

AGRADECIMENTOS

Desejo expressar os meus mais sinceros agradecimentos a todos aqueles que contribuíram para o desenvolvimento e conclusão deste trabalho. No entanto, devo salientar algumas instituições e individualidades pela ajuda de mérito que foi prestada.

Primeiramente, o meu muito obrigada ao Professor Doutor Francisco José Gomes da Silva pela sua orientação rigorosa e dedicada, pelos ensinamentos, sugestões e total disponibilidade, e sobretudo pela amizade e compreensão que sempre demonstrou.

À Prettl Adion Portuguesa, pela oportunidade de desenvolver este trabalho, e pelo fornecimento de todos os materiais e meios para o desenvolvimento da investigação aqui presente, especificamente à Engenheira Carla Pinto, Catarina Nunes e ao Engenheiro Miguel Correia, pelos preciosos ensinamentos, pela disponibilidade, colaboração e opinião crítica.

Ao Dr. Rui Rocha, pela excelente colaboração na obtenção e análise crítica dos resultados obtidos por AFM e SEM/EDS.

Ao Engenheiro António Bastos da Universidade de Aveiro, pela disponibilização dos laboratórios e investigadores para realização dos testes de XRD e de *Scratch-Test*.

À Engenheira Fátima Andrade pelo auxílio e disponibilidade no corte das amostras.

Ao Professor Doutor Jorge Seabra pela liberdade no uso do tribómetro e ao Engenheiro Vítor Sousa pela ajuda na realização dos referentes testes.

Aos meus amigos, especialmente à Filipa, à Ana e à Cláudia por todo o apoio que sempre me transmitiram. Ao João, pelo encorajamento, paciência e motivação.

Aos meus pais, por tudo o que nunca poderá ser descrito em palavras.

PALAVRAS CHAVE

PVD – *Sputtering*, Revestimento de polímeros, Injeção de plásticos, XRD, AFM, SEM, *Scratch-tests*, Micro abrasão, Transmitância, Polimetilmetacrilato - PMMA Policarbonato - PC, Crómio, Produção limpa.

RESUMO

O crescimento exponencial da indústria nos últimos anos impulsionou o desenvolvimento de novas técnicas de produção, assim como o aperfeiçoamento das existentes, relacionando os focos de investigação com as necessidades produtivas.

Para atender às necessidades da indústria no que toca ao desenvolvimento de revestimentos, é revelada uma aposta nos processos de deposição por PVD (Deposição física em fase de vapor) e CVD (Deposição química em fase de vapor), os quais ganharam grande destaque nas últimas duas décadas, com a imposição de abolir os processos de eletrodeposição, por questões ambientais e de segurança e saúde pública.

Dado o uso frequente de peças revestidas não só na indústria plástica, mas em toda a indústria metalomecânica, verificou-se a importância de estudar os processos de revestimento por Crómio, realizados por PVD - *Sputtering*, de forma a apostar não só na questão estética, como numa possível alternativa ao crómio hexavalente, usualmente denominado por crómio 6, e nomeadamente aplicado em processos de eletrodeposição.

É neste sentido que se justifica estudar o desenvolvimento de novos revestimentos finos, caracterizando-os exaustivamente e averiguando a sua adaptabilidade para aplicações óticas no ramo automóvel.

Neste trabalho, foi realizado o desenvolvimento de revestimentos finos de crómio produzidos por *Sputtering* em peças poliméricas. A análise inicial foi efetuada ao nível do processo de deposição, permitindo estudar a parametrização adequada aos objetivos estéticos, de adesão e de transmitância.

Num segundo lote, foram estudados aspetos como a espessura e rugosidade dos revestimentos obtidos, efetuando-se uma análise de adesão através do equipamento certificado para *Scratch-tests*, e avaliando-se a transmitância das amostras por espectrofotometria. No lote de ensaios finais, a caracterização foi mais vasta, compreendendo todos os ensaios enumerados anteriormente, e acrescentando os testes em câmara climática e de resistência à abrasão.

Os revestimentos desenvolvidos foram amplamente caracterizados, possibilitando retirar ilações sobre as mais valias dos mesmos e os pontos que devem sofrer melhorias, como a resistência a alterações climáticas.

KEYWORDS

PVD - Sputtering, Polymer coating, Injection molding, XRD, AFM, SEM, Scratch-tests, Micro abrasion, Transmittance, Polymethylmethacrylate - PMMA, Polycarbonate - PC, Chromium, Cleaner Production.

ABSTRACT

The exponential growth of industry in the last years led to the development of new manufacturing techniques as to the improvement of existing ones, linking research focuses with the manufacturing needs.

To meet industry needs within coatings development, it is revealed a bet in deposition processes by PVD (Physical Vapor Deposition) and CVD (Chemical Vapor Deposition), which have gained big significance in the last two decades with the imposition to abolish the electrodeposition processes, due to environmental and public safety and health matters.

Due to the frequent use of coated parts not only in the plastics industry, but also in all metalworking industry, it was realized the importance of studying the chromium coating processes, through PVD - Sputtering, betting not only on the aesthetic aspect, but also in a possible alternative to hexavalent chromium, usually denominated by chromium 6 and namely applied in electrodeposition processes.

Therefore, it is of great interest to study the development of new thin coatings, checking its adaptability to optical applications in automotive industry.

In the current work, it was carried out the development of thin chromium coatings through Sputtering in polymeric parts. The initial analysis was performed over the deposition process, letting to study the appropriate parameterization for the required aesthetic, adhesion, and transmittance characteristics. In a second stage, it was studied the thickness and roughness aspects of the obtained coatings, performing an adhesin analysis through a Scratch-test equipment and evaluating the transmittance though spectrophotometry. In the final stage, it was applied a wider characterization, comprising all tests carried out previously, plus the tests in climatic chamber and of resistance to abrasion.

The developed coatings were widely characterized, letting to take conclusions over its strengths and aspects that should be improved, such the resistance to climate changes.

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

Lista de Abreviaturas

AFM	<i>Atomic Force Microscopy</i> (Microscopia de força atómica)
AISI D2	Aço de alto carbono
CMOS	<i>Complementary metal-oxide semiconductor</i> (Metal-óxido semicondutor complementar)
CVD	<i>Chemical Vapour Deposition</i> (Deposição química em fase de vapor)
EB-PVD	<i>Electron-beam Physical Vapour Deposition</i> (Deposição física em fase de vapor por feixe de eletrões)
EDS	<i>Energy dispersive X-ray spectroscopy</i> (Espectroscopia de Raios – X)
EE	Ensaio Exploratórios
EF	Ensaio Finais
EP	Ensaio Preliminares
Fc ₁	Força crítica adesiva
Fc ₂	Força crítica coesiva
FV	Fibra de vidro
HFCVD	<i>Hot Filament Chemical Vapour Deposition</i> (Deposição química em fase de vapor por filamento quente)
HiPIMS	<i>High-Power Impulse Magnetron Sputtering</i> (Pulverização de magnetron por impulso de alta potência)
HOPG	Grafite pirolítica altamente orientada
IA	Inteligência Artificial
MPCVD	<i>Micro-waves Plasma Chemical Vapour Deposition</i> (Deposição química em fase de vapor por micro-ondas)
MVR	<i>Melt Volume Rate</i> (Taxa de fluxo de fusão)
N.A	Não aplicável
OF	Ordem de fabrico
PAP	Prettl Adion Portuguesa
PDMS	Polidimetilsiloxano
PP	Polipropileno
PVD	<i>Physical Vapour Deposition</i> (Deposição física em fase de vapor)
R _a	Rugosidade média aritmética
RFMS	<i>Radio Frequency Magnetron Sputtering</i> (Pulverização catódica por radio frequência)
R _t	Rugosidade Total
SEM	<i>Scanning Electron Microscopy</i> (Microscopia eletrónica de varrimento)
SLM	<i>Selective laser melting</i> (Fusão a laser)
XRD/DRX	<i>X-Ray Diffraction Analysis</i> (Difração de Raios – X)

Lista de Unidades

A	Ampere
ATM	Atmosfera
Å	Angström
bar	Unidade de pressão
g	Gramma
h	Hora
Hz	Hertz
K	Kelvin
m	Metro
N	Newton
°C	Graus Celsius
Pa	Pascal
sccm	<i>Standard cubic centimeters per minute</i>
Torr	Torr (unidade de pressão)
W	Watt

Lista de Símbolos

Al	Alumínio
AlO	Óxido de Alumínio
AlSi	Liga de Alumínio Silício
Ar	Árgon
Cr	Crómio
CrN	Nitreto de Crómio
Gd	Gadolínio
N	Azoto
Pb	Chumbo
Si	Silício
Si ₃ N ₄	Nitreto de silício
SiC	Carboneto de Silício
Ti	Titânio
TiAlCrSiN	Balinit® Helica
TiAlN	Balinit® Futura
TiB ₂	Di-boreto de titânio
TiN	Nitreto de titânio
WC	Carboneto de Tungstênio
ZnMg	Liga de Zinco Magnésio

GLOSSÁRIO DE TERMOS

Termo	Designação
Brilho Especular	Superfície completamente espelhada, na qual a única direção de entrada da luz é igual à única direção de saída. Este brilho especular é definido pelo polimento, no caso dos moldes.
Coefficiente de Reynolds	Medida adimensional usada na mecânica de fluídos para calcular o regime de escoamento de um determinado fluído. Definido como laminar se for inferior a 2000 e turbulento se for superior a 2400, entre estes valores o regime é transitório.
<i>Conformal cooling</i>	Definido como a produção de insertos completos com canais de refrigeração que acompanham a geometria da peça. Estes postigos são produzidos por impressão 3D de metal.
Eletrodeposição	Processo onde os produtos são mergulhados em tinas que possuem determinadas partículas em solução, o processo de revestimento acontece quando os iões dos metais em solução são atraídos ao substrato através de um campo elétrico.
Espetadas	Sistema de fixação das peças dentro da câmara de deposição.
<i>Illuminant A</i>	O <i>Illuminant A</i> é definido como iluminante padrão CIE A e representa a iluminação doméstica com filamento de tungsténio, usualmente empregue no caso de iluminação incandescente. A distribuição da potência espectral é relativa a um radiador de Planckian a uma temperatura de aproximadamente 2856 K.
<i>Master Unit Die</i>	Sistema de molde modular, que combina uma estrutura padrão com placas intercambiáveis onde estão inseridos os insertos. Permite troca rápida de molde, dado que a estrutura é a mesma, só se troca as placas.
Método de Taguchi	Método estatístico desenvolvido para melhorar a qualidade do produto, e identificar os fatores que influenciam a qualidade. Permite criar matrizes com interligações entre os fatores que diminuem o número de ensaios a efetuar.
Módulo de Young	Propriedade mecânica que mede a rigidez de um material. Permite definir a relação entre a tensão e deformação de um material durante o regime de elasticidade linear.
Postigos insertos	ou Cavidade ou bucha do molde que define a geometria da peça a produzir.
Receita	Programa com os parâmetros do ciclo de deposição.
Sistema <i>Variotherm</i>	Sistema de aquecimento e arrefecimento rápido que permitem que o aquecimento e arrefecimento do molde seja efetuado em espaços de tempo muito reduzidos (segundos), através de termorreguladores avançados.
Temperatura de Vicat	Temperatura que define o ponto de amolecimento para materiais que não possuem ponto de fusão bem definido, como os materiais poliméricos.
<i>Tip</i>	Ponta de apalpação utilizada no método de caracterização de AFM.

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1: INSERÇÃO DO PLÁSTICO NO SECTOR AUTOMÓVEL [1].....	29
FIGURA 2: COMPONENTES DE UMA MÁQUINA DE INJEÇÃO [9].....	36
FIGURA 3: FIGURA ILUSTRATIVA DO CICLO DE INJEÇÃO [10].....	37
FIGURA 4: IMAGEM ILUSTRATIVA DE UM MOLDE [2].	39
FIGURA 5: ASPETOS SIGNIFICATIVOS SOBRE HFCVD E MPCVD [33].	45
FIGURA 6: ILUSTRAÇÃO DO MÉTODO HFCVD (A) E MPCVD (B) [34].	46
FIGURA 7: DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DO PROCESSO DE EVAPORAÇÃO [38].....	47
FIGURA 8: DIAGRAMA REPRESENTATIVO DO PROCESSO DE <i>SPUTTERING</i> [38].....	48
FIGURA 9: DIAGRAMA REPRESENTATIVO DO FLUXO DO PROCESSO DE DEPOSIÇÃO [43].....	49
FIGURA 10: CROSS-CUT TESTE DE ACORDO COM A NORMA ISO 2409 [73].	56
FIGURA 11: CARACTERIZAÇÃO DO RESULTADO OBTIDO SEGUNDO A NORMA ISO 2409 [73].	56
FIGURA 12: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DOS MODOS DE CONTACTO EM A). ILUSTRAÇÃO DOS COMPONENTES NECESSÁRIOS PARA AFM B) [79].	59
FIGURA 13: DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DA CONFIGURAÇÃO DO TESTE DE MICRO ABRASÃO [76].	63
FIGURA 14: MECANISMOS QUE ORIGINAM FALHAS DE ADESÃO DO REVESTIMENTO AO SUBSTRATO: A) FISSURAÇÃO POR DEFORMAÇÃO DE PROA; B) PEQUENAS DELAMINAÇÕES; C) DELAMINAÇÃO LATERAL; D) PEQUENOS REBENTAMENTOS SUPERFICIAIS; E) LEVANTAMENTO REPENTINO DE GRANDE QUANTIDADE DE MATERIAL; F) DESCASCAMENTOS LATERAIS E DE PEQUENAS PORÇÕES NO TRILHO ONDE O SUBSTRATO SE TORNA VISÍVEL; G) REMOÇÃO DO REVESTIMENTO COM EXPOSIÇÃO DO SUBSTRATO NA ZONA DO TRILHO E H) DELAMINAÇÃO CONTÍNUA E COMPLETA [87].....	65
FIGURA 15: DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DE ESPECTROFOTÓMETRO A) FEIXE SIMPLES; B) FEIXE DUPLO [85].....	67
FIGURA 16: CICLO TÉRMICO PARA COMPONENTES REVESTIDOS - PV1200[89].	68
FIGURA 17: ALGUNS COMPONENTES PRODUZIDOS PELA PRETTL ADION PORTUGUESA.....	72
FIGURA 18: DISTRIBUIÇÃO DOS RECURSOS HUMANOS DA PAP.	72
FIGURA 19: VISÃO, MISSÃO E VALORES DA PAP.	73
FIGURA 20: FLUXOGRAMA DOS PROCESSOS DA PAP.....	75
FIGURA 21: ESTRUTURA LÓGICA DOS LOTES DE ENSAIOS A REALIZAR.....	79
FIGURA 22: PROPRIEDADES TÉCNICAS E CONDIÇÕES DE PROCESSAMENTO DA MATÉRIA PMMA [90]....	81
FIGURA 23: CONDIÇÕES DE PROCESSAMENTO E PROPRIEDADES DO POLICARBONATO, SEGUNDO A FICHA TÉCNICA DO MESMO [91].	82

FIGURA 24: COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO ALVO DE CRÓMIO [93].....	83
FIGURA 25 : MÁQUINA DE INJEÇÃO ZHAFIR ZERES.....	85
FIGURA 26: CHAPA PARA SUPORTE DAS PEÇAS DE PC E PMMA.....	86
FIGURA 27: EQUIPAMENTO PARA DEPOSIÇÃO POR <i>SPUTTERING</i>	87
FIGURA 28: POSICIONAMENTO DAS PEÇAS NA MK63.....	88
FIGURA 29: CONSIDERAÇÕES TÉCNICAS DO EQUIPAMENTO DE DEPOSIÇÃO.....	88
FIGURA 30: PARÂMETROS DE DEPOSIÇÃO PARA O LOTE DE ENSAIOS EXPLORATÓRIOS (EE).....	89
FIGURA 31: MAPA DE EXPERIÊNCIAS PARA O LOTE DE ENSAIOS PRELIMINARES (EP).....	90
FIGURA 32: FLUXOGRAMA RELATIVO AO LOTE DE ENSAIOS FINAIS (EF).....	92
FIGURA 33: MÁQUINA DE CORTE <i>MINITOM</i> DEVIDAMENTE LEGENDADA.....	94
FIGURA 34: PROCEDIMENTO DE CORTE A) CORTE COM NITROGÉNIO LÍQUIDO, B) AMOSTRAS APÓS CORTE, EM SUPORTE PARA SEM.....	94
FIGURA 35: MICROSCÓPIO ELETRÓNICO DE VARRIMENTO AMBIENTAL.....	96
FIGURA 36: A) ESTAÇÃO DE TRABALHO PARA AFM, SITUADA NO CEMUP E B) MICROSCÓPIO DE FORÇA ATÓMICA UTILIZADO.....	97
FIGURA 37: DIFRACTÓMETRO <i>RIGAKU SMARTLABSE</i> DO DEP. DE NANOENGENHARIA DA U.A.....	98
FIGURA 38: TRIBÓMETRO TE66 MICRO-SCALE ABRASION TESTER.....	98
FIGURA 39: A) ASPETO GERAL DO EQUIPAMENTO DE <i>MICRO-SCRATCH</i> ; B) INDENTADOR POSICIONADO PARA REALIZAÇÃO DO TESTE.....	99
FIGURA 40: A) ESPECTROSCÓPIO SHIMADZU - UV 3600. B) ESPECTROSCÓPIO SHIMADZU - UV 2100. ..	100
FIGURA 41: CÂMARA CLIMÁTICA PRESENTE NO INEGI.....	101
FIGURA 42: IMAGEM SEQUENCIAL DE COLORAÇÃO DE 4 A 10 CAMADAS DA ESQUERDA PARA A DIREITA. REPRESENTAÇÃO DE EE2, EE47, EE46, EE45 E EE44.....	106
FIGURA 43: PEÇA OBTIDA COM POTÊNCIA DE DEPOSIÇÃO DE 5 KW (A), E COM POTÊNCIA DE DEPOSIÇÃO DE 10 KW (B).....	107
FIGURA 44: COLORAÇÃO AZULADA AO LONGO DA ARESTA, PEÇA DE EE28.....	107
FIGURA 45: RESULTADOS DO TESTE DE <i>CROSS-CUT</i> A) AMOSTRA DE PC – EE26. B) AMOSTRA DE PMMA - EE42.....	109
FIGURA 46. SETUP EXPERIMENTAL PARA MEDIÇÃO DA TRANSMITÂNCIA.....	109
FIGURA 47: CORRELAÇÃO LINEAR ENTRE A MÉDIA DAS POTÊNCIAS MEDIDAS E O NÚMERO DE CAMADAS DE DEPOSIÇÃO.....	110
FIGURA 48: CATEGORIZAÇÃO DA INSPEÇÃO VISUAL NO LOTE DE ENSAIOS EXPLORATÓRIOS.....	111
FIGURA 49: CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DO LOTE DE EE SELECIONADAS.....	113
FIGURA 50: IMAGEM ÓTICA DA SUPERFÍCIE DE <i>CROSS-CUT</i> EM EP4 E EP10.....	115
FIGURA 51: ESPECTRO OBTIDO POR SEM DA AMOSTRA EP6.....	116

FIGURA 52: VISTA EM CORTE DOS FILMES OBTIDOS COM 4 CAMADAS DE DEPOSIÇÃO, 6, 8 E 10 CAMADAS, IMAGEM OBTIDA POR SEM.	117
FIGURA 53: VISTA EM CORTE DOS FILMES DE EP4 E EP10, ONDE É POSSÍVEL OBSERVAR A ESPESSURA DOS REVESTIMENTOS.	118
FIGURA 54: GRÁFICO DE DISPERSÃO QUE RELACIONA OS VALORES DE ESPESSURA DO REVESTIMENTO EM FUNÇÃO DO NÚMERO DE CAMADAS [NM].	118
FIGURA 55: DIAGRAMA DE RUGOSIDADES DO LOTE DE EP.	119
FIGURA 56: REPRESENTAÇÃO TRIDIMENSIONAL DE EPO EFETUADA POR AFM NUMA ÁREA DE 20×20 [MM].	121
FIGURA 57: REPRESENTAÇÃO TRIDIMENSIONAL DE EP10 EFETUADA POR AFM NUMA ÁREA DE 20×20[MM].	121
FIGURA 58: IMAGEM OBTIDA COM O MICROSCÓPIO ÓTICO ALOCADO AO EQUIPAMENTO DE <i>SCRATCH-TEST</i>	122
FIGURA 59: GRÁFICOS DE EMISSÃO ACÚSTICA E FORÇA DOS ENSAIOS DE SCRATCH TEST.	123
FIGURA 60: PADRÃO DE DIFRAÇÃO OBTIDO PELA ANÁLISE A EP10, COM 2THETA PARA 0,25; 0,4; 0,5.	124
FIGURA 61: PADRÃO DE DIFRAÇÃO DE EP10, APÓS NORMALIZAÇÃO.	125
FIGURA 62: GRÁFICO DE TRANSMITÂNCIA POR COMPRIMENTO DE ONDA DO LOTE EP.	126
FIGURA 63: DISTRIBUIÇÃO RELATIVA DA POTÊNCIA ESPECTRAL PARA UMA LUZ <i>ILLUMINANT A</i> EM CADA AMOSTRA DE EP ENTRE 350 NM E 780 NM.	127
FIGURA 64: GRÁFICO DE HUMIDADE E TEMPERATURA AO LONGO DO TEMPO, DO CICLO CLIMÁTICO.	130
FIGURA 65: SUMÁRIO DA ANÁLISE EFETUADA ÀS PEÇAS APÓS CÂMARA CLIMÁTICA.	131
FIGURA 66: IMAGENS ÓTICAS DE AMOSTRAS A) EF 12.1, B) EF 18.2, C) EF 8.1, D) EF 2.2, APÓS ENSAIO CLIMATÉRICO.	131
FIGURA 67: IMAGEM ÓTICA APÓS <i>CROSS-CUT</i> DAS AMOSTRAS EF 2.1, EF 3.1 E EF 4.1.	133
FIGURA 68: IMAGEM ÓTICA APÓS <i>CROSS-CUT</i> DAS AMOSTRAS EF 7.1, 17.1, 18.1 E 19.1.	134
FIGURA 69: ESPECTROS OBTIDOS POR SEM (EDS) PARA AMOSTRAS DE EF.	135
FIGURA 70: VISTA EM CORTE DOS FILMES DE EF 2.1, EF 3.1, EF 4.1.	136
FIGURA 71: VISTA EM CORTE DOS FILMES OBTIDOS DE EF 7.1, EF 17.1, EF 18.1 E EF 19.1, COM AS RESPECTIVAS ESPESSURAS.	136
FIGURA 72: VISTA EM CORTE DAS AMOSTRAS EF 7.1, EF 17.1, EF 18.1 E EF 19.1, COM AS RESPECTIVAS ESPESSURAS DA BASE E DO VERNIZ DE PROTEÇÃO.	137
FIGURA 73: IMAGEM ÓTICA DAS SUPERFÍCIES OBTIDAS DE EF 2.1, EF 3.1 E EF 4.1.	138
FIGURA 74: DIAGRAMA REPRESENTATIVO DO DECRÉSCIMO DE R_A	139
FIGURA 75: IMAGENS ÓTICAS DAS SUPERFÍCIES DE EF 7.1, EF 17.1, EF 18.1 E EF 19.1, OBTIDAS POR AFM.	140

FIGURA 76: REPRESENTAÇÃO TRIDIMENSIONAL DE EF 3.1 EFETUADA POR AFM NUMA ÁREA DE 20×20 [MM].	141
FIGURA 77: REPRESENTAÇÃO TRIDIMENSIONAL DE EF 7.1 EFETUADA POR AFM NUMA ÁREA DE 20×20 [MM].	142
FIGURA 78: REPRESENTAÇÃO TRIDIMENSIONAL DE EF 18.1 EFETUADA POR AFM NUMA ÁREA DE 20×20 [MM].	142
FIGURA 79: IMAGENS DAS CRATERAS RESULTANTES DO TESTE DE <i>SCRATCH</i> ÀS AMOSTRAS DO LOTE EF, OBTIDAS COM MICROSCÓPIO ÓTICO.	143
FIGURA 80: GRÁFICO DO ENSAIO DE <i>SCRATCH TEST</i> NAS AMOSTRAS DE EF 2.1.	144
FIGURA 81: GRÁFICO DO ENSAIO DE <i>SCRATCH TEST</i> NAS AMOSTRAS DE EF 7.1.	145
FIGURA 82: IMAGEM ÓTICA APROXIMADA DO CORPO DOS SULCOS DE EF 17.1, EF 18.1 E EF 19.1.	146
FIGURA 83: DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DAS PISTAS REALIZADAS COM AUXÍLIO DO TRIBÓMETRO.	147
FIGURA 84: TRANSMITÂNCIA POR COMPRIMENTO DE ONDA DAS AMOSTRAS DE EF.	157
FIGURA 85: DISTRIBUIÇÃO RELATIVA DA POTÊNCIA ESPECTRAL PARA UMA LUZ <i>ILLUMINANT A</i> NAS AMOSTRAS DE EF ENTRE 350 NM E 750 NM.	158

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 1: ASPETOS RELEVANTES PARA A CONCEÇÃO DO MOLDE [2].	29
TABELA 2: PARÂMETROS DO PROCESSO DE INJEÇÃO [3].	30
TABELA 3: CONSIDERAÇÕES SOBRE O PROCESSAMENTO DE DIFERENTES TIPOS DE POLÍMEROS [7].	35
TABELA 4: FASES DO CICLO DE INJEÇÃO [8].	36
TABELA 5: ESTUDOS NO ÂMBITO DO PROCESSO DE INJEÇÃO.	37
TABELA 6: ESTUDOS RECENTES NO ÂMBITO DA CONCEÇÃO E MELHORIA DE MOLDES.	39
TABELA 7: ESTUDOS REFERENTES A TÉCNICAS DE POLIMENTO AUTOMATIZADAS.	41
TABELA 8: DESENVOLVIMENTOS RECENTES NO ÂMBITO DOS CANAIS CONFORMAIS.	42
TABELA 9: DIFERENÇAS NA DEPOSIÇÃO POR PVD OU CVD [32].	44
TABELA 10: CARACTERÍSTICAS DO PROCESSO PVD [32, 37-40].	46
TABELA 11: APLICAÇÕES DOS MÉTODOS DE DEPOSIÇÃO PVD E CVD.	50
TABELA 12: DESENVOLVIMENTOS RECENTES NO ÂMBITO DOS REVESTIMENTOS AVANÇADOS.	52
TABELA 13: CARACTERÍSTICAS DA MICROSCOPIA ELETRÓNICA DE VARRIMENTO [31].	57
TABELA 14: APLICAÇÕES DO MÉTODO SEM.	57
TABELA 15: APLICAÇÕES DO MÉTODO DE AFM.	59
TABELA 16: APLICAÇÕES DO MÉTODO DE EDS.	61
TABELA 17: APLICAÇÕES DO MÉTODO DE DRX.	62
TABELA 18: APLICAÇÕES DO MÉTODO DE MICRO ABRASÃO POR ESFERA ROTATIVA.	64
TABELA 19: APLICAÇÕES DOS <i>SCRATCH-TESTS</i> .	65
TABELA 20: PROPRIEDADES DO ÁRGON EXTRA PURO [92].	82
TABELA 21: PROPRIEDADES DA BASE "CLEAR COAT UV 21842" [94].	83
TABELA 22: PROPRIEDADES DO VERNIZ "CLEAR COAT UV 32019" [95].	84
TABELA 23: INFORMAÇÕES TÉCNICAS DA MÁQUINA MO-INJ-26.	85
TABELA 24: PARÂMETROS DE INJEÇÃO PARA AS MATÉRIAS PC E PMMA.	86
TABELA 25: PROCEDIMENTOS DE PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.	93
TABELA 26: PROCEDIMENTO PARA O TESTE DE ADESÃO <i>CROSS-CUT</i> .	95
TABELA 27: MÉTODO DE MEDIDA DE TRANSMITÂNCIA E REFLETÂNCIA.	100
TABELA 28: AVALIAÇÃO DO NÍVEL DE TENSÃO SUPERFICIAL EM AMOSTRAS DE PC E PMMA DO LOTE DE EE.	108
TABELA 29. AVALIAÇÃO DA TRANSMITÂNCIA EM AMOSTRAS DE PC.	110

TABELA 30: CORRELAÇÃO LINEAR QUE PERMITIU CONCLUIR A % DE TRANSMITÂNCIA DE AMOSTRAS NÃO MEDIDAS.....	111
TABELA 31: RESULTADOS DOS ENSAIOS REALIZADOS CONJUGADOS COM A INSPEÇÃO VISUAL. A VERMELHO PEÇAS NÃO APROVADAS, AMARELO APROVADAS, MAS COM ALGUM DEFEITO, E A VERDE APROVADAS SEM DEFEITO.....	112
TABELA 32: RESUMO DE ENSAIOS REALIZADOS ÀS AMOSTRAS DO LOTE DE EP.	114
TABELA 33: MÉDIAS DAS MEDIÇÕES EFETUADAS DE RUGOSIDADE, ONDE SE OBTIVE VALORES DE RA, RT E RQ.....	120
TABELA 34: CARGA CRÍTICA (FC_1) E INÍCIO DA FALHA (MM).....	123
TABELA 35: TRANSMITÂNCIA REAL DAS AMOSTRAS DO LOTE EP.....	127
TABELA 36: PERFIL DE EXPERIÊNCIAS REALIZADO NO LOTE FINAL.	129
TABELA 37: MEDIÇÕES DE ESPESSURA DOS REVESTIMENTOS DO LOTE DE EF.....	138
TABELA 38: MÉDIAS DAS MEDIÇÕES DE RUGOSIDADE PARA EF 2.1, 3.1 E 4.1.	139
TABELA 39: RA, RT E RQ, MÉDIOS, OBTIDOS POR AFM DAS AMOSTRAS EF 7.1, EF 17.1, EF 18.1 E EF 19.1.	141
TABELA 40 : IMAGEM ÓTICA DAS CRATERAS OBTIDAS COM O ABRASIVO ALUMINA NO LOTE DE ENSAIOS FINAIS.....	148
TABELA 41: ANÁLISE SUMÁRIA DAS CRATERAS OBSERVADAS POR SEM E APRESENTADAS NA TABELA 40.	150
TABELA 42: ANÁLISE EDS DE ALGUMAS DAS CRATERAS OBTIDAS NO LOTE DE EF.....	152
TABELA 43: ÁREAS DAS CRATERAS OBTIDAS PARA ENSAIOS DE ABRASÃO.	154
TABELA 44: VOLUMES DE MATERIAL PERDIDO CALCULADO APÓS ANÁLISE DAS CRATERAS.	154
TABELA 45: SULCOS DAS CRATERAS DE ABRASÃO OBTIDOS POR SEM.....	155
TABELA 46: TRANSMITÂNCIA REAL DAS AMOSTRAS DO LOTE EF.....	158
TABELA 47: RELAÇÃO DE TRANSMITÂNCIA ENTRE EP E EF.	159
TABELA 48: RESUMO DOS RESULTADOS OBTIDOS NO LOTE DE EF RELATIVAMENTE A PEÇAS COM SUBSTRATO DE PC.....	162
TABELA 49: PARÂMETROS DE PROCESSAMENTO DEFINIDOS APÓS LOTE EE.	162
TABELA 50: CONCLUSÕES RETIRADAS DOS ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO EFETUADOS A EP.	163
TABELA 51: CONCLUSÕES DOS ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO REALIZADOS AO LOTE DE EF.....	163

ÍNDICE

PALAVRAS-CHAVE.....	IX
RESUMO.....	IX
KEYWORDS.....	XI
ABSTRACT.....	XI
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	XIII
GLOSSÁRIO DE TERMOS.....	XV
ÍNDICE DE FIGURAS.....	XVII
ÍNDICE DE TABELAS.....	XXI
1 INTRODUÇÃO	29
1.1 Contextualização	29
1.2 Objetivos	30
1.3 Estrutura lógica do desenvolvimento do processo	31
1.4 Empresa de acolhimento	32
1.5 Estrutura da dissertação	32
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	35
2.1 Injeção de polímeros.....	35
2.1.1 Processo	35
2.1.2 Moldes.....	39
2.1.3 Particularidades do processo de injeção de plástico.....	40
2.1.4 Desenvolvimentos recentes no processo de injeção de plástico	42
2.2 Revestimentos avançados.....	43
2.2.1 Processos PVD e CVD.....	44
2.2.2 Técnicas	45
2.2.2.1 Chemical Vapour Deposition	45
2.2.2.1.1 Filamento quente (HFCVD) e Micro-ondas (MPCVD).....	45
2.2.2.2 Physical Vapour Deposition	46
○ Evaporação	47
○ Sputtering.....	47
2.2.3 Aplicações das técnicas de PVD e CVD	50

2.2.4	Desenvolvimentos recentes do processo de CVD e PVD.....	51
2.3	Técnicas de caracterização de revestimentos	56
2.3.1	Teste Cross-cut	56
2.3.2	Microscopia eletrónica de varrimento (SEM).....	57
2.3.3	Microscopia de força atómica (AFM)	59
2.3.4	Espectroscopia de raios - X (EDS)	60
2.3.5	Difração de raios - X (DRX)	62
2.3.6	Micro abrasão por esfera rotativa.....	63
2.3.7	Scratch-tests	64
2.3.8	Espectrofotometria	66
2.3.9	Testes em câmara climática	67
3	CARACTERIZAÇÃO DA EMPRESA, DOS PROCESSOS E DO PROBLEMA	71
3.1	Caracterização da empresa	71
3.2	Caracterização do processo e dos produtos	73
3.3	Descrição do problema	75
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	79
4.1	Metodologia de abordagem do problema.....	79
4.2	Materiais	80
4.2.1	Polímeros.....	80
4.2.1.1	Polimetilmetacrilato – PMMA	80
4.2.1.2	Policarbonato – PC.....	81
4.2.2	Componentes do processo de deposição.....	82
4.2.2.1	Gás	82
4.2.2.2	Alvo de crómio	83
4.2.3	Resinas de proteção	83
4.2.3.1	Base transparente de proteção	83
4.2.3.2	Verniz Transparente de Proteção	84
4.3	Métodos	84
4.3.1	Produção das peças.....	84

4.3.1.1	Injeção.....	84
4.3.1.2	Preparação da superfície	86
4.3.1.3	Deposição	87
4.3.2	Mapa de Experiências	88
4.3.2.1	Ensaio Exploratórios (EE).....	88
4.3.2.2	Ensaio Preliminares (EP).....	89
4.3.2.3	Ensaio Finais (EF).....	91
4.3.3	Preparação das amostras	93
4.3.4	Técnicas de caracterização.....	94
4.3.4.1	Cross-cut Teste.....	95
4.3.4.2	Microscopia eletrónica de varrimento (SEM).....	96
4.3.4.3	Microscopia de força atómica (AFM).....	96
4.3.4.4	Espectroscopia de Raios-X (EDS).....	97
4.3.4.5	Difração de Raios -X (DRX)	97
4.3.4.6	Micro abrasão por esfera rotativa	98
4.3.4.7	Scratch-tests	99
4.3.4.8	Espectrofotometria.....	100
4.3.4.9	Testes em câmara climática.....	101
5	RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO	105
5.1	Ensaio exploratórios (EE).....	105
5.1.1	Inspeção Visual ao lote de EE	106
5.1.2	Avaliação da adesão do lote de EE	108
	Teste de canetas Dyne	108
	Teste de cross-cut	108
5.1.3	Influência do número de camadas na transmitância	109
5.1.4	Conclusões do lote de EE.....	111
5.2	Ensaio preliminares (EP).....	113
5.2.1	Avaliação da adesão por Cross-cut test.....	115
5.2.2	Análises pontuais elementares por SEM (EDS) ao lote de EP	115
5.2.3	Medição da espessura de revestimento ao lote de EP.....	116
5.2.4	Medição da rugosidade superficial do lote de EP	119

5.2.5	Avaliação da adesão do revestimento por Scratch-test ao lote de EP	121
5.2.6	Análise da estrutura dos revestimentos por DRX ao lote de EP	124
5.2.7	Avaliação da transmitância no lote de EP	125
5.2.8	Conclusões do lote de EP	128
5.3	Ensaio Finais (EF)	129
5.3.1	Avaliação da resistência a alterações climáticas ao lote EF	130
5.3.2	Avaliação da adesão do revestimento por cross-cut test	133
5.3.3	Análises pontuais elementares por SEM – EDS	134
5.3.4	Determinação da espessura de revestimento ao lote EF	135
5.3.5	Medição da rugosidade superficial do lote EF	138
5.3.6	Avaliação da adesão do revestimento por Scratch-test ao lote EF	143
5.3.6.1	Análise da adesão ao grupo EF 2.1, EF 3.1 e EF 4.1	143
5.3.6.2	Análise ao grupo EF 7.1, EF 17.1, EF 18.1 e EF 19.1	145
5.3.7	Avaliação da resistência à abrasão ao lote EF	147
5.3.8	Avaliação da transmitância no lote EF	156
5.3.9	Conclusões do lote de EF	159
5.4	Análise crítica dos resultados	162
6	CONCLUSÕES E PROPOSTAS DE TRABALHOS FUTUROS	169
6.1	Principais contributos deste trabalho	169
6.2	Principais conclusões	169
6.3	Trabalhos futuros	171
7	BIBLIOGRAFIA E OUTRAS FONTES DE INFORMAÇÃO	175

INTRODUÇÃO

1.1 Contextualização

1.2 Objetivos

1.3 Estrutura lógica do desenvolvimento do processo

1.4 Empresa de acolhimento

1.5 Estrutura da dissertação

1 INTRODUÇÃO

1.1 Contextualização

Inicialmente, os carros eram muito pesados, devido aos materiais com os quais construídos. Quando se deu a crise do Petróleo, entre 1973 e 1979, surgiu a necessidade de substituir alguns componentes por peças plásticas, de forma a diminuir o excessivo consumo dos mesmos [1].

A *American Chemistry Council* em 2011, defendeu nos seus variados estudos a sequência lógica apresentada na Figura 1.

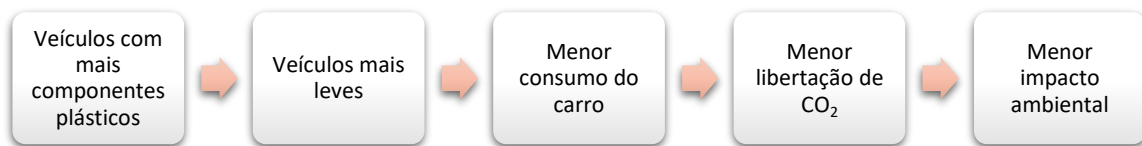


Figura 1: Inserção do plástico no sector automóvel [1].

Devido ao crescimento do sector automóvel, onde se aplicam cada vez mais componentes plásticas, deu-se também o desenvolvimento da indústria de injeção de plásticos, segmento este especialmente importante para a indústria automóvel.

Este patamar foi atingido devido à necessidade de fabricação de componentes com elevada complexidade geométrica, onde, um dos requisitos mais solicitados é a elevada qualidade superficial, aliado a finos pormenores.

O processo de injeção inicia-se com o desenvolvimento e conceção do molde, que deve possuir a forma da peça que se pretende obter. Os aspetos mais relevantes para esta etapa apresentam-se na Tabela 1.

Tabela 1: Aspetos relevantes para a conceção do molde [2].

Desenvolvimento e Conceção do molde	
Aspetos relevantes	Material a injetar
	Técnicas de produção do molde
	Material do molde
	Acabamento da peça a obter
	Temperatura de injeção
	Canais quentes e frios
	Sistema de alimentação

O processo de injeção mantém uma posição vigorosa no que toca à complexidade de parâmetros, dado que a influência dos mesmos varia consoante o material a injetar, a

geometria da peça, rugosidade superficial e uma ampla gama de características. No caso deste processo existem alguns parâmetros que podem ser manipulados de forma a obter produtos com as melhores propriedades possíveis, os quais se apresentam na Tabela 2.

Tabela 2: Parâmetros do processo de injeção [3].

Fase de injeção	
Parâmetros do Processo	Temperatura do molde
	Temperatura de fusão
	Pressão de compactação
	Velocidade de injeção
	Tempo de compactação
	Tempo de arrefecimento

Devido à constante evolução da tecnologia e elevada exigência por parte do mercado, é inerente o esforço que as organizações devem fazer para se modernizarem e, desta forma, reforçarem o seu lugar na vanguarda da inovação. É aqui que surge a necessidade da descoberta de novos revestimentos, que permitam ter um leque de produtos mais diversificado, apresentando novas tecnologias e novas soluções.

Este desenvolvimento surge como alternativa ao processo de cromagem química, que, segundo a diretiva 2002/525/CE, deveria ser eliminado por completo até 2017 [4]. Também a regulamentação mundial REACH defende que os processos com crómio hexavalente – crómio 6, devem ser abolidos por completo, devido à sua pegada ecológica extremamente negativa e de elevada importância [5].

Neste sentido, surgiu a possibilidade de criação de filmes finos de crómio aplicados por PVD - *Sputtering* em peças plásticas, e estudar as suas capacidades óticas, processo este sustentável para o meio ambiente e no qual se focará esta dissertação.

1.2 Objetivos

O principal objetivo da dissertação aqui apresentada passa pelo desenvolvimento de filmes finos de crómio que permitam obter uma nova classe de produtos que apresentem superfícies com brilho metalizado e que apresentem boas propriedades mecânicas e químicas, seguindo padrões da indústria automóvel.

Sendo este estudo destinado a peças óticas, é necessária a compreensão da relação entre a espessura de revestimento e a transmitância que o filme permite obter. Neste sentido, será realizada também uma caracterização completa dos filmes produzidos.

Para a obtenção de peças óticas é importante compreender a transmissão passível de obter com os revestimentos em estudo, porque existem valores estipulados para o mercado automóvel.

Para atingir o objetivo primordial, foram definidos lotes de ensaios que permitem o desenvolvimento iterativo do projeto:

- Realização de um lote de ensaios que permita encontrar os parâmetros ideais de *Sputtering* para o produto que se pretende obter;
- Elaboração de um segundo lote de ensaios com substratos de PMMA que permitam avaliar a relação entre a espessura de revestimento e as restantes propriedades do mesmo, como adesão, rugosidade ou transmitância;
- Por fim, execução do terceiro lote de ensaios com substratos de PMMA e PC, aplicando verniz base e verniz de proteção, que, após devidamente caracterizados, permitiram a obtenção de um produto que apresente as melhores características nos padrões da indústria automóvel.

É de elevada importância referir que também é um objetivo da investigação aqui apresentada encontrar um processo que possa eventualmente substituir a cromagem química.

1.3 Estrutura lógica do desenvolvimento do processo

O método de trabalho aplicado consistiu na análise e dissecação de fontes de informação fidedignas, como artigos científicos, livros e teses que fossem capazes de dar suporte teórico ao desenvolvimento. O processo de injeção, neste caso, é definido como um pré processo, empregue para a produção dos substratos. A informação fulcral são os processos de revestimentos PVD com ênfase para o *Sputtering*, que produzirá os revestimentos em questão.

Quando se iniciou as etapas de desenvolvimento, foi proposta uma abordagem estritamente experimental, com técnicas laboratoriais que permitiram o desenvolvimento e caracterização dos filmes obtidos.

Criaram-se matrizes de forma a reduzir o número de ciclos de metalização a realizar, permitindo avaliar mais do que um parâmetro em simultâneo. Inicialmente realizaram-se testes aleatórios, de forma a conhecer o funcionamento do equipamento, de seguida selecionaram-se os parâmetros a analisar no processo e realizaram-se ciclos com alterações significativas nas receitas da máquina. Por fim, efetuaram-se os ensaios de caracterização de forma a conhecer plenamente os revestimentos desenvolvidos. Os estudos realizados foram divididos em três lotes de ensaios que permitiram uma evolução iterativa das informações retiradas, permitindo desta forma compreender a influência dos parâmetros nos resultados da caracterização.

1.4 Empresa de acolhimento

O trabalho foi realizado na PRETTL Adion Portuguesa Lda. situada na Rua 5 Caminhos, Lugar do Feixeiro, 4780-382 Santo Tirso, Portugal, decorreu durante 12 meses, iniciando-se a 20 de maio de 2019 e findando em 31 de maio de 2020, sob orientação da Engenheira Carla Pinto e posteriormente da Engenheira Catarina Nunes.

1.5 Estrutura da dissertação

O relatório aqui apresentado encontra-se dividido em sete capítulos, descritos de seguida:

Capítulo	Designação	Conteúdo
1	Introdução	Contextualização do trabalho apresentado, assim como os objetivos a que se propõe, a metodologia utilizada para os atingir e a estrutura do mesmo.
2	Revisão Bibliográfica	Componente teórica da dissertação, contém detalhes aprofundados das técnicas e metodologias aplicadas, assim como desenvolvimentos recentes.
3	Caracterização da empresa, dos processos e do problema	Apresentação da empresa acolhedora do estágio onde se desenvolveu todo o projeto, descrição detalhada dos processos e apresentação do problema foco da dissertação.
4	Materiais e Métodos	Descrição da metodologia de abordagem ao problema, e apresentação dos materiais usados e dos métodos, tanto para a produção das peças e do revestimento, como para a sua caracterização.
5	Resultados da caracterização	Contém informações acerca de todo o trabalho desenvolvido, inicia com os resultados obtidos no lote de ensaios exploratórios, de seguida aborda-se o lote de ensaios preliminares e, por fim, apresenta-se e analisa-se os resultados do lote de ensaios final. No final, realiza-se uma análise crítica de todos os resultados observados.
6	Conclusões	Apresenta conclusões relativas ao trabalho experimental, assim como propostas de trabalhos futuros.
7	Referências Bibliográficas	Fontes de informação, de origens fidedignas, consultadas para a realização do trabalho.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Injeção de polímeros

2.2 Revestimentos avançados

2.3 Técnicas de caracterização de revestimentos

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Injeção de polímeros

O processo de moldagem por injeção data de 1872, quando os irmãos Hyatt patentearam o equipamento desenvolvido para injetar celulose em moldes. Contudo, as máquinas usadas nos dias de hoje são compostas por parafusos que foram patenteados em 1956 [6].

Na Tabela 3 encontram-se algumas considerações sobre o processamento de diferentes tipos de polímeros.

Tabela 3: Considerações sobre o processamento de diferentes tipos de polímeros [7].

Tipo de Polímero	Temperatura do molde	Cura	Tipo de processo
Termoplásticos	Morno	Solidificação	Físico
Termoendurecíveis	Quente	Reticulação	Químico
Elastómeros	Quente	Reticulação	Químico

Atualmente, mais de um terço de todos os materiais termoplásticos são processados por injeção [6], devido ao seu processo de cura, evidenciado na Tabela 3.

No processo de moldação injetada, um dos principais componentes é o molde que permite a obtenção de peças com as mais variadas geometrias. O polímero, previamente desumidificado, é introduzido na área do parafuso de injeção, este componente tem a função de dosear a quantidade necessária de polímero de forma a preencher por completo a cavidade do molde, segue-se um breve tempo de arrefecimento para que a peça solidifique e, após a abertura do molde, dá-se a ejeção das peças e dos jitos pelos extratores, também estes incorporados no molde.

O processo de injeção será apresentado brevemente nesta dissertação, dado que, o foco da mesma é o desenvolvimento e caracterização de revestimentos de crómio. A fase de moldação injetada representa assim um pré processo relacionado com a fabricação das peças a revestir.

2.1.1 Processo

O processo de injeção ocorre a temperaturas altas, superiores à *Temperatura de Vicat* do polímero, temperatura que define o ponto de amolecimento no caso de materiais poliméricos. Esta temperatura ronda os 210°C, sendo sujeita a alterações em função

do polímero a processar. A temperatura do molde é mais reduzida, sensivelmente, 80°C, para que se consiga desmoldar a peça produzida [8].

De forma a poder visualizar todos os componentes que formam uma máquina de injeção, é apresentada a Figura 2.

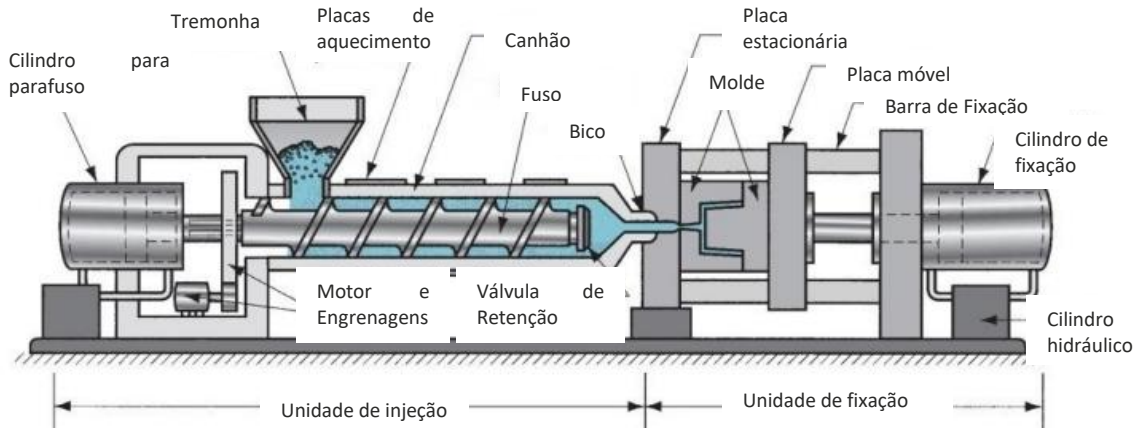


Figura 2: Componentes de uma máquina de injeção [9].

O ciclo de injeção pode ser dividido em três fases distintas, as mesmas estão enumeradas e devidamente definidas na Tabela 4.

Tabela 4: Fases do ciclo de injeção [8].

Fases de injeção	Definição
Plastificação	Fundir o polímero homogeneamente;
Enchimento	Injeção do polímero para a cavidade do molde;
Pressurização e solidificação	Adição de matéria extra de forma a compensar a contração que fora causada pela diminuição da densidade do polímero que solidificou.

Uma imagem ilustrativa de um ciclo típico de injeção, com as diferentes etapas identificadas é apresentada na Figura 3.

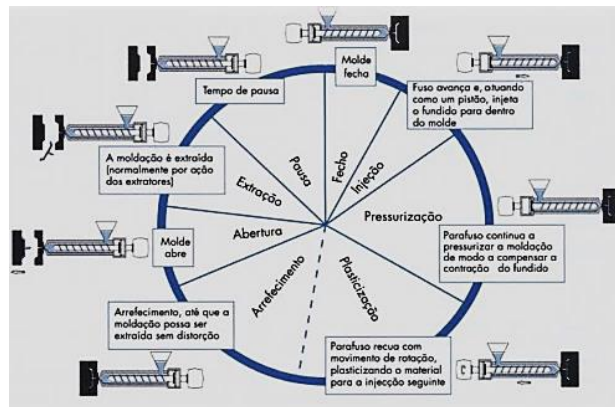


Figura 3: Figura ilustrativa do ciclo de injeção [10].

O ciclo apresentado na Figura 3 não ocorre sequencialmente, apesar de existir uma sequência de fases, ou seja, enquanto uma peça se encontra dentro do molde a completar a fase de pressurização e solidificação, o próximo ciclo já se iniciou com a fase de plastificação, para a preparação do *shot* seguinte [7].

Na Tabela 5 são apresentados alguns estudos realizados no âmbito do processo de injeção.

Tabela 5: Estudos no âmbito do processo de injeção.

Autores	Descrição do trabalho
Zhongguo Zhao, Qi Yang, Pengjian Gong, Hongwen Sun, Pingping Wu, Yajiang Huang, Xia Liao [11]	O estudo realizado foca-se na evolução morfológica e cristalização, assim como na relação entre a temperatura de cristalização e do processo em microinjeção. Conclui-se que, aumentando a temperatura de fusão pode-se aumentar também a temperatura de cristalização, o que promove um melhor desempenho na orientação molecular. Quando o polímero cristaliza a altas temperaturas, o tempo de ciclo é menor.
Junyu Fu, Yongsheng Ma [12]	Os autores deste trabalho acreditavam que efetuando grande parte da fase de arrefecimento das peças ao ar, em vez de ser realizado com o molde fechado, promoveria elevadas melhorias no tempo de ciclo. O trabalho passou inicialmente por simular todo o processo no <i>moldflow</i> e no <i>Ansys</i> , de forma a poder efetuar alterações estruturais. Este caso, após simulado, foi também validado em ambiente industrial. Concluíram que o método proposto funciona, no entanto, garantem que se deve ter em conta um breve arrefecimento da peça antes da ejeção, de forma a não ocorrer a deformação da mesma.
Hendrik Schäfer, Claudia Pretschuh, Oliver Brüggemann [13]	Neste estudo, foram testadas as propriedades termomecânicas de PLA com ou sem mistura de agentes de nucleação biológicos. Verificou-se que o <i>módulo de Young</i> , a cristalinidade e a resistência ao impacto apresentam melhorias no caso da adição de agentes de nucleação, contudo, a resistência à tração diminui, assim como o

Autores	Descrição do trabalho
Hong Seok Park, Dang Xuan Phuong, Saurabh Kumar [14]	<p>tempo de ciclo, sendo este fator bastante positivo.</p> <p>Este estudo baseou-se na obtenção dos parâmetros da máquina de injeção em tempo real, através de IA (Inteligência Artificial), interligando-os com as propriedades das peças obtidas, dada a dificuldade de manter os parâmetros e a qualidade das peças estável e constante. O algoritmo criado permite que a máquina seja configurada automaticamente de forma a compensar as leituras dos sensores, atualizando parâmetros e mantendo consistente a qualidade superficial do produto.</p>
Sreedharan J and A.K Jeevanantham [15]	<p>Neste artigo, estudou-se o efeito dos parâmetros do processo de injeção na contração dimensional de um componente de ABS aquando da produção. Aplicaram-se metodologias como Taguchi e Anova, que permitiram tirar ilações acerca do grau de significância dos parâmetros, onde se deduziu que a temperatura de fusão influencia diretamente na contração da peça moldada.</p>
Gurjeet Singh, M.K. Pradhan, Ajay Verma [16]	<p>Aplicou-se o método de Taguchi para realizar um menor número de ensaios e compreender a influência dos parâmetros de injeção no tempo de ciclo e no empeno das peças.</p> <p>Estas experiências foram realizadas com polipropileno virgem e concluiu-se que os melhores parâmetros foram:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Temperatura de fusão = 230°C; • Pressão de injeção = 40 bar; • Pressão de compactação = 20 bar; • Tempo de compactação = 5 s. <p>O erro experimental associado é de 15%, o que é legível para o ajuste associado ao modelo, no entanto, considera-se este modelo de simulação adequado.</p>

De acordo com a Tabela 5 os estudos realizados com foco no processo de injeção são bastante abrangentes, passando pela evolução morfológica do polímero dentro do molde, investigando também os melhores parâmetros de processamento e aplicando técnicas avançadas para o controlo dos mesmos.

O estudo realizado por Junyu Fu e Youngsheng Ma [12] permite retirar vastas conclusões acerca da forma como é possível diminuir o tempo de processamento. No entanto, é importante afirmar que todas as peças são únicas, sendo de elevada importância a sua geometria, a máquina a operar e a matéria a introduzir, querendo com isto afirmar que não se deve generalizar a informação obtida nos estudos apresentados, no entanto, são bastante importantes para que se consiga entender o estado da arte do processo.

2.1.2 Moldes

O processo de criação de um molde para injeção é uma das atividades de maior complexidade neste segmento de produção, tendo em conta que será a ferramenta a produzir a peça exatamente como foi projetada.

Os aspetos mais importantes passam por garantir a geometria que se deseja e assegurar que o metal do molde é o mais adequado para as trocas de calor que devem ser rápidas e intensas [2]. Na Figura 4 pode observar-se quais os componentes essenciais na ferramenta apresentada.

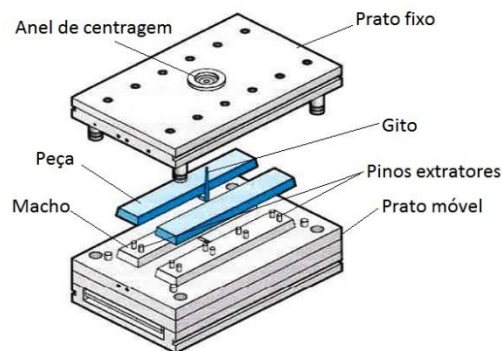


Figura 4: Imagem ilustrativa de um molde [2].

A refrigeração é uma das principais questões do molde e também uma das mais complexas, este arrefecimento afeta diretamente o tempo de ciclo, assim como a qualidade superficial da peça ou tensões internas que a mesma possa adquirir. Os canais de arrefecimento devem ser posicionados em locais estratégicos para promover uma refrigeração uniforme por toda a peça, garantindo que as zonas de maior espessura são também refrigeradas uniformemente [2]. Atualmente, existe um grande avanço neste tópico, denominado por *Conformal Cooling*, isto é, os canais de arrefecimento do molde seguem a geometria da peça, neste caso, da cavidade.

Para atingir melhor eficiência com os canais de arrefecimento, é importante conceber um sistema que tenha um fluxo turbulento, definido por um coeficiente de Reynolds muito maior que o valor de início de turbulência. Afirmar-se que acima de 10.000 está assegurada uma boa transferência de calor [2].

Na Tabela 6 citam-se alguns estudos onde se foca a conceção e melhoria de moldes.

Tabela 6: Estudos recentes no âmbito da conceção e melhoria de moldes.

Autores	Descrição do trabalho
P. Zimmermann, V. Reichert [17]	Zimmermann e Recichert realizaram um estudo que se comprometia a estudar a eficiência de pratos quentes modulares na indústria de injeção. Verificaram que estes pratos permitem um melhor controlo da temperatura e da viscosidade do fundido dentro da máquina de injeção, mostrando ser

Autores	Descrição do trabalho
	extraordinariamente flexíveis e aplicáveis a diversas matérias, desde polímeros a compósitos.
B. Zabala, X. Fernandez, J.C. Rodriguez, A. Lopez-Ortega, E. Fuentes, R. Bayon, A. Igartua, F. Girot [18]	Os autores pretendiam com este estudo compreender a influência de vários tratamentos superficiais na resistência ao desgaste do molde. Os melhores revestimentos, comprovados por testes de abrasão e erosão, foram a nitruração iónica e TiN (Nitreto de titânio). Concluiu-se que, quanto mais elevada for a dureza do tratamento superficial do molde, menor será o desgaste.
Suchana Jahan, Tong Wu, Yung Shin, Andres Tovar, Hazim El-Mounayri [19]	Neste artigo apresenta-se um estudo abrangente sobre a conceção de um molde com canais conformais, desde o projeto até ao teste em ambiente industrial. O produto é impresso numa máquina 3D para metal <i>Truprint 3000</i> , usando um aço pré-ligado <i>Maraging Steel</i> . Os resultados apresentados perspetivam alto potencial para os núcleos produzidos desta forma, garantindo uma maior eficiência na refrigeração. É de referir também que o material do molde influencia diretamente a qualidade da peça injetada, assim como a rapidez de refrigeração, projetada diretamente no tempo de ciclo.
Francesco Galizia, ElMaraghy, ElMaraghy, Bortolini [20]	Este estudo foca-se no problema real de troca de molde numa máquina de injeção que, por norma, é uma atividade morosa. Pretende realizar uma revisão da literatura onde dê a conhecer a evolução desta tarefa, assim como enumerar algumas metodologias para agilizar o ofício acima referido. Conclui-se que a metodologia mais aplicada pelas indústrias é denominada de <i>Master Unit Die</i> (MUD), que facilita a rápida mudança de molde, geralmente, em menos de cinco minutos.

Na Tabela 6 encontram-se descritos alguns estudos no âmbito da conceção e alteração de moldes. A utilização de canais conformais é cada vez mais usual e promove o arrefecimento em menor tempo assim como a qualidade superficial das peças, é também importante referir que os estudos que promovem uma alteração rápida de moldes são também de elevada importância, dado o tempo relativamente alto que esta tarefa exige.

2.1.3 Particularidades do processo de injeção de plástico

Polimento

O polimento das cavidades do molde, quando efetuado com qualidade, permite obter peças sem riscos, porosidades ou qualquer anomalia. Atualmente, esta particularidade ocupa um patamar de elevada importância, principalmente no que toca a peças óticas, como lentes ou refletores, que exigem uma elevada transparência para a iluminação e brilho requeridos.

Um polimento com qualidade confere um brilho especular à peça, permitindo uma diminuição da rugosidade superficial da mesma, o que está diretamente relacionado com a qualidade superficial, que, no mercado automóvel deverá ser de excelência.

O polimento manual carece de falta de repetibilidade, tendo de ser um profissional experiente a realizar o mesmo. Como alternativa, muitos investigadores têm descoberto formas inovadoras para efetuar esta tarefa. Alguns destes estudos são identificados na Tabela 7.

Tabela 7: Estudos referentes a técnicas de polimento automatizadas.

Autores	Descrição do trabalho
Jiong Zhang , Alvin You Xiang Toh, Hao Wang, Wen Feng Lu and Jerry Ying Hsi Fuh [21]	Os autores aplicaram a técnica de moldagem de Polidimetilsiloxano (PDMS) a ferramentas de polimento para cavidades produzidas por SLM. Nesta técnica, cria-se um contramolde da peça a polir com PDMS misturado com partículas abrasivas. A ferramenta obtida ligou-se a um vibrador linear acionado por compressores externos para fornecer movimento estável e repetitivo ao polimento. Esta ferramenta, quando fabricada com os abrasivos corretos, permite uma diminuição da rugosidade da superfície em 70%.
Lukás Pilný, Giuliano Bissacco [22]	O presente artigo expõe uma estratégia de monitorização e controlo para deteção automática do ponto final do processo. Aplica-se o polimento assistido por robô de forma automática. Este método permite a obtenção de rugosidades até 10 nm, interligando o braço de polimento dedicado com sensores integrados e monitorizando as forças de atrito e AE (Emissão acústica). Esta abordagem permite a identificação de defeitos no polimento e a deteção automática do ponto final do processo.
Tiantian Deng, Zhizhen Zheng, Jianjun Li, Yibo Xiong, Jinyong Li [23]	Neste trabalho, verificou-se a funcionalidade do método de polimento do feixe de micro plasma no aço AISI 304. Os resultados obtidos demonstraram que a rugosidade pode diminuir de $5,11 \pm 0,55 \mu\text{m}$ para $0,41 \pm 0,05 \mu\text{m}$ quando o número de passes for 3. Neste caso, o módulo de elasticidade aumentou de 3,01 GPa para 87,77 GPa. Por fim, conclui-se que este método pode diminuir significativamente a rugosidade e promover as propriedades mecânicas do molde.
Jian Lu, Deqiang Wei, Rong Wang, Xinmeng Sui, Jingwei Yin [24]	Dada a dificuldade de obter um molde construído com o aço 3Cr2Mo com boas propriedades mecânicas, aplicou-se neste estudo o polimento por feixe de eletrões (EB). Verificou-se que a rugosidade do molde pode ser modificada quando se ajusta a corrente do feixe, sendo que a corrente ideal para o polimento seria de 25 mA. Os resultados evidenciaram que a radiação EB seria um método eficiente para o polimento de moldes com este aço.

Na Tabela 7 podem consultar-se alguns dos métodos aplicados atualmente para o polimento automatizado de moldes. Como se pode concluir, os diferentes aços ou distintas formas de produção do molde podem exigir também diferenciados métodos

de polimento. No entanto, estes métodos apresentam uma regularização do polimento, permitindo repetibilidade e melhores propriedades mecânicas do molde.

2.1.4 Desenvolvimentos recentes no processo de injeção de plástico

É natural que um processo de fabrico que se encontra em expansão seja foco de diversos desenvolvimentos, alguns deles apresentados brevemente de seguida.

O método atual de arrefecimento de moldes é ligeiramente limitado e não oferece o desempenho térmico ideal [25]. Neste sentido, aposta-se cada vez mais em canais conformais ou sistemas de *variotherm*, aquecimento e arrefecimento rápido. Alguns estudos no âmbito de canais conformais são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8: Desenvolvimentos recentes no âmbito dos canais conformais.

Autores	Descrição do trabalho
Eva Vojnová [26]	Este trabalho foca-se no desenvolvimento de canais conformais em postigos para fabrico de peças plásticas. Comparou-se o tempo de arrefecimento convencional e o obtido, aliado à qualidade das peças produzidas. Concluiu-se que, com os novos postigos se conseguia atingir o arrefecimento homogéneo das peças e evitar empenos. Diminuindo o tempo de arrefecimento, dá-se também a diminuição do tempo de ciclo e, desta forma, aumenta-se a produtividade, que aliada a uma qualidade superior, apresenta grandes vantagens para o processo de injeção.
Suchana A.Jahan e Hazim El-Mounayri [27]	É notória a dificuldade de redução de tempos de ciclo na indústria de moldação. Com vista a melhorar o tempo de ciclo, os autores propuseram o fabrico de canais conformais por impressão 3D. Construiu-se um molde com canais de refrigeração retos que foi validado experimentalmente, de forma a estudar a influência de diferentes parâmetros de <i>design</i> dos canais do molde, como a geometria dos canais, a secção ou a distância dos mesmos à superfície dos postigos. Como trabalho futuro, os autores referem que devem ser produzidos por impressão 3D de metal os postigos com canais de refrigeração conformais, para testes de validação e posterior comparação com os resultados obtidos com o anterior <i>design</i> .
Hong-Seok Park e Xuan-Phuong Dang [28]	Neste trabalho, apresenta-se o desenvolvimento de um molde de injeção com canais conformais. A peça a injetar é bastante complexa e apresenta zonas com diferentes espessuras. Os canais apresentam-se em espiral e os postigos foram fabricados por SLM. Após alguma pesquisa, os autores afirmam que a produção com moldes deste género provoca uma redução do tempo de ciclo em 30%. Provaram ser uma decisão inteligente reformular apenas pequenas partes do molde com canais conformais, como zonas que têm maior dificuldade em arrefecer. Os resultados obtidos com o novo <i>design</i> permitiram

Autores	Descrição do trabalho
Suchana A. Jahan, Tong Wu, Yi Zhang, Jing Zhang, Andres Tovar, Hazim Elmounayri [25]	que o tempo de arrefecimento diminuísse 23%. Este artigo propõe uma metodologia para gerar um molde otimizado com canais conformais. Aplicou-se um DOE para estudar o efeito dos vários parâmetros na construção de um molde, de forma a obter o melhor desempenho termo-mecânico. Obteve-se uma configuração ótima de canais onde $D = 6$ mm, $P = 12$ mm e $L = 6$ mm. Os resultados obtidos basearam-se em estudos experimentais e análises numéricas. O molde será validado experimentalmente em trabalhos futuros, onde se espera obter novas diretrizes.
Venkatesh G. e Ravi Kumar Y. [29]	Os autores propõem vários projetos para otimizar os canais de arrefecimento, com o objetivo de minimizar os defeitos e o tempo de ciclo. É aplicada uma análise de elementos finitos, de forma a identificar as tensões nas peças, e o método de <i>Taguchi</i> para obter o <i>design</i> ideal dos canais. Concluiu-se que canais em espiral, neste caso, poderão ser benéficos para o arrefecimento uniforme da cavidade, promovendo a qualidade superficial das peças. No futuro, o objetivo será produzir moldes com canais conformais por impressão 3D de metal.
Luca Crema, Marco Sorgato, Giovanni Lucchetta [30]	Os autores desenvolveram uma malha porosa que foi localizada entre o canal de refrigeração e a superfície da cavidade, de forma a facilitar as trocas de calor, diminuindo o tempo de ciclo. Realizaram-se simulações numéricas de forma a estudar a influência do desenvolvimento na qualidade das peças obtidas em PP reforçado com fibra. Concluiu-se que esta melhoria favorece a qualidade superficial das peças e que o aumento da temperatura do molde atenua o efeito da velocidade de injeção na rugosidade, alargando a janela de processamento para peças com este material.

Os estudos apresentados na Tabela 8 reforçam o pressuposto de que a produção de moldes com canais conformais é vantajosa para o processo de injeção, favorecendo a diminuição do tempo de arrefecimento, o que se reflete num tempo de ciclo inferior, influenciando positivamente a produtividade do processo. Aliado a este fator, verifica-se a melhoria substancial na qualidade superficial das peças obtidas, diminuindo o número de rejeitados e, mais uma vez, promovendo a produtividade.

2.2 Revestimentos avançados

A variedade de técnicas de deposição existente atualmente deve-se em grande parte, ao constante crescimento da indústria que impulsiona a inovação da ciência a todos os níveis.

O modo como se revestem produtos, o material com que são revestidos e o método de aplicação, têm sido foco de grandes discussões ao longo das últimas décadas. No entanto, o caminho a percorrer é ainda longo, dada a imensidão de revestimentos que

podem ser desenvolvidos, levando em conta todos os parâmetros de processamento passíveis de manipulação.

Nesta dissertação, dar-se-á principal atenção ao método de deposição por PVD - *Physical Vapour Deposition* e CVD - *Chemical Vapour Deposition*, que se posicionam numa fasquia elevada no que toca ao desenvolvimento atual, tendo sido alvo de inúmeros projetos de investigação que, em prol da ciência e da sustentabilidade ecológica, viram nos seus processos evoluções muito positivas.

Os processos PVD e CVD são tratamentos superficiais que têm vários objetivos, tais como [31]:

- Prolongar o tempo de vida do produto;
- Melhorar a qualidade visual ou estética das superfícies;
- Proteger as superfícies da corrosão, desgaste por abrasão, erosão ou fadiga.
- Aumentar a resistência às condições atmosféricas.

Para compreender as suas diferenças no que toca ao método de deposição, isto é, à forma como se produz o revestimento, pode consultar-se o item seguinte Processos PVD e CVD.

2.2.1 Processos PVD e CVD

Os processos de deposição apresentados permitem a criação de revestimentos finos, próximos de 0.1 μm . De forma a perceber as distintas técnicas de deposição apresentadas pode consultar-se a Tabela 9.

Tabela 9: Diferenças na deposição por PVD ou CVD [32].

PVD – <i>Physical Vapour Deposition</i>	CVD - <i>Chemical Vapour Deposition</i>
Necessária câmara de vácuo;	
Vaporiza o material a depositar que se encontra em estado sólido, formando o plasma e recondensa o vapor na superfície do substrato;	Usa gases em estado de vapor e o filme é criado através de reações químicas;
Opera com temperaturas entre 200°C-500°C;	Opera com temperaturas entre os 600°C-1000°C;
A ação de deposição dá-se pela diferença de potencial gerada, os iões são atraídos para a superfície dos substratos a serem revestidos;	A elevada temperatura do processo restringe o leque de materiais que podem ser revestidos;
Os substratos devem estar posicionados na linha de visão do cátodo para promover uma deposição homogénea. Este facto impede o revestimento de peças com geometrias complexas.	Pode ser aplicada em produtos com geometrias complexas, dado não existir a limitação da linha de visão;

2.2.2 Técnicas

2.2.2.1 Chemical Vapour Deposition

Inseridos no processo CVD encontram-se o método de deposição por micro-ondas e filamento quente, que são os processos mais utilizados na indústria e que serão abordados de seguida de uma forma muito superficial, visto não serem o foco deste trabalho.

2.2.2.1.1 Filamento quente (HFCVD) e Micro-ondas (MPCVD)

O processo CVD por filamento quente pode ser usualmente denominado por CVD catalítico e baseia-se na deposição catalítica do metal usando um filamento aquecido. Por outro lado, no processo CVD por micro-ondas, o plasma é gerado a partir de micro-ondas e esta energia é induzida nos eletrões em fase gasosa. Através da colisão entre os gases, dá-se o aquecimento e dissociação de moléculas, formando espécies ativas que posteriormente se vão depositar no substrato.

Encontram-se na Figura 5 algumas disparidades relativamente aos processos descritos.

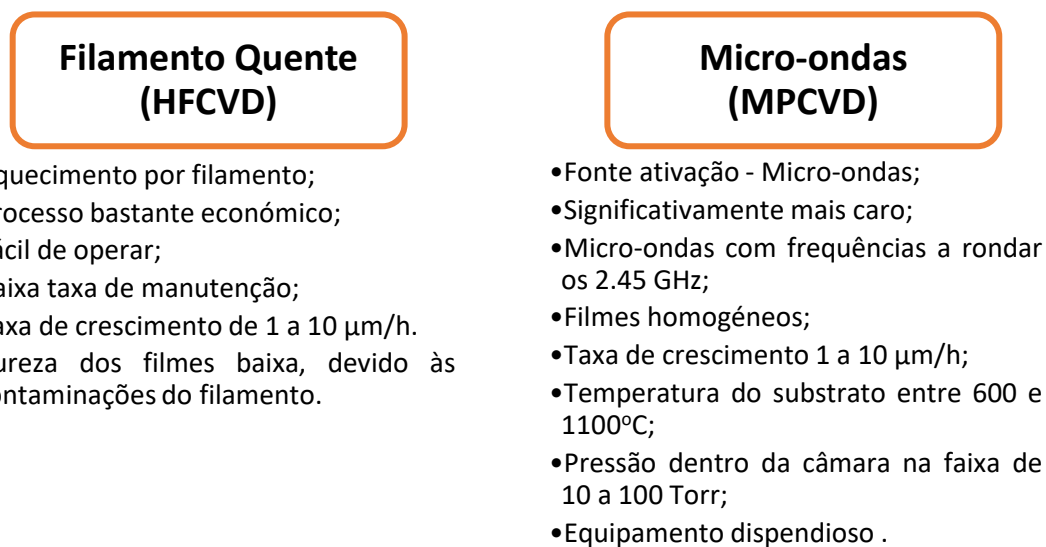


Figura 5: Aspetos significativos sobre HFCVD e MPCVD [33].

De forma a compreender os componentes necessários para cada um dos métodos apresentados, ilustra-se na Figura 6 a disposição de cada um destes elementos nos respetivos processos.

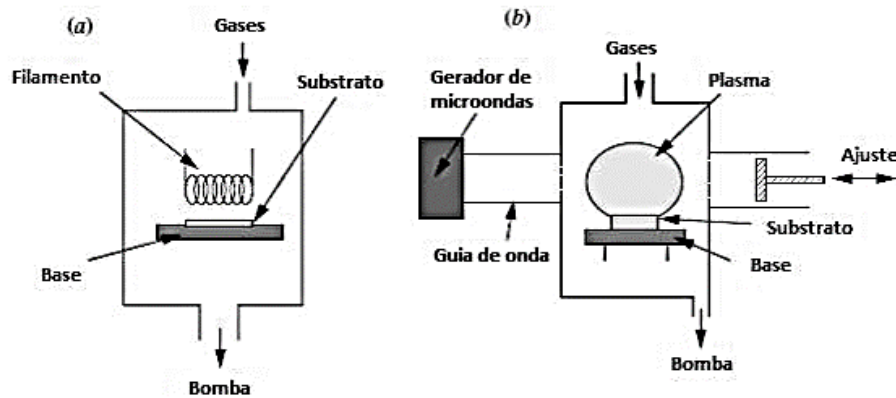


Figura 6: Ilustração do método HFCVD (a) e MPCVD (b) [34].

O processo CVD não será abordado novamente nesta dissertação, dado não pertencer ao foco da mesma. Dar-se-á relevo ao processo apresentado de seguida, PVD.

2.2.2.2 Physical Vapour Deposition

O processo PVD é conhecido há mais de 100 anos e a deposição assistida por plasma foi patenteada há cerca de 80 anos. No entanto, o termo PVD foi admitido apenas nos anos 60 [35]. O início da evolução do processo relativamente às suas diferentes variantes aconteceu há cerca de 30 anos [36]. Entre as variantes, pode destacar-se Díodo D.C, Plasma pulsado, Feixe de eletrões ou Feixe iónico, entre um conjunto que perfaz 10 variantes [31].

Neste processo, o material que constitui o alvo é o que se pretende depositar, o mesmo é transformado em partículas atómicas ou moleculares por ação de um processo físico térmico de colisão, que direciona as partículas para os substratos. É importante afirmar que o ambiente dentro da câmara é de alto vácuo e, quando em contacto com os substratos, as partículas condensam e formam um revestimento muito fino, na casa dos nanómetros [37].

No caso do processo de evaporação, o material a depositar é evaporado devido ao calor, enquanto no *Sputtering* o material é vaporizado por bombardeamento iónico, entre os iões de árgon e o material do alvo [34].

De forma a resumir os tópicos apresentados acima, elaborou-se a Tabela 10.

Tabela 10: Características do processo PVD [32, 37-40].

Parâmetros do Processo	Evaporação	<i>Sputtering</i>
Vácuo	↑	↓
Taxa de deposição	↑	↓
Homogeneidade do filme	↓	↑
Adesão	↓	↑

Parâmetros do Processo	Evaporação	Sputtering
Tamanho do grão	↑	↓
Absorção	↓	↑
Partículas atômicas	Direcionadas	Dispersas
Energia das partículas depositadas	↓	↑

○ Evaporação

O processo de evaporação é atualmente largamente utilizado como forma de revestir peças dos mais variados materiais, dado a sua alargada versatilidade.

Este método tira partido de materiais metálicos, que quando evaporam, geram um plasma excessivamente ionizado que acaba por se depositar nos elementos presentes dentro da câmara de deposição, formando uma camada extremamente fina [41].

O material do filme é evaporado com recurso a energia térmica gerada dentro da câmara de deposição. A pressão atinge valores extremamente baixos, na casa dos $10^{-4}/10^{-5}$ Torr, com o objetivo de não existir qualquer tipo de contaminação no filme obtido [38], e de permitir uma melhor movimentação dos iões e das partículas sólidas.

Na Figura 7 é apresentado um diagrama esquemático do processo de evaporação, de forma a proporcionar uma melhor compreensão dos componentes necessários.

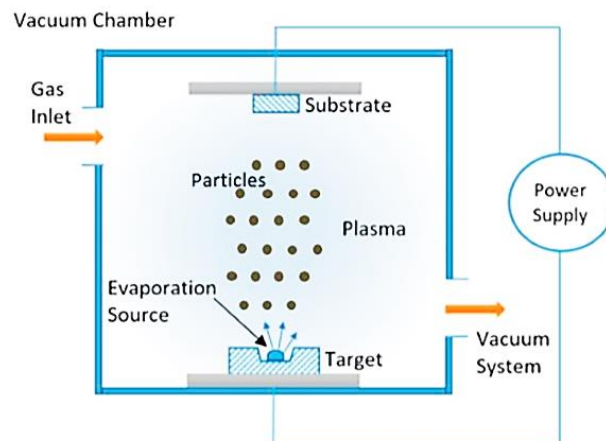


Figura 7: Diagrama esquemático do processo de evaporação [38].

○ Sputtering

No *Sputtering*, o gás iónico introduzido dentro da câmara, quando atinge o alvo, permite que o mesmo liberte partículas de tamanho atómico, que serão violentamente projetadas para o substrato, onde ocorre a deposição. Este gás tem também como função a eliminação de contaminações dentro da câmara de deposição [38].

O processo de *Sputtering* permite um melhor controlo da deposição, de forma a poder manipular todas as camadas depositadas, possibilitando uma maior flexibilidade do processo [37].

De forma a conhecer os intervenientes do processo *Sputtering*, é apresentada a Figura 8.

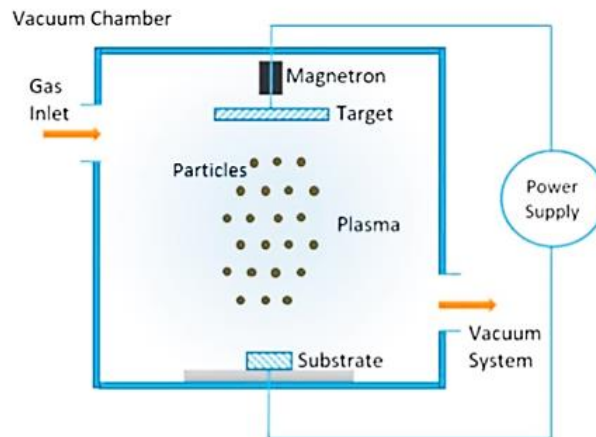


Figura 8: Diagrama representativo do processo de *Sputtering* [38].

A taxa de deposição, a espessura de revestimento, qualidade do revestimento e adesão, são parâmetros que são estudados continuamente, dado que, pequenas variações nos parâmetros do processo, podem resultar em mudanças drásticas nas características da peça final [42]. É notória a importância de cada um dos parâmetros e, devido a esse facto, é também necessária a compreensão plena do valor e contribuição que cada um tem para o sistema.

Todos os materiais, quando sujeitos a tratamentos superficiais, físicos ou químicos, vêm inevitavelmente algumas das suas propriedades alteradas, devido às reações que podem ocorrer entre os componentes depositados e o próprio substrato.

As fases do processo de *Sputtering* podem ser verificadas na Figura 9. Este diagrama é apresentado como forma de ilustrar as fases que surgem sequencialmente dentro da câmara de deposição.

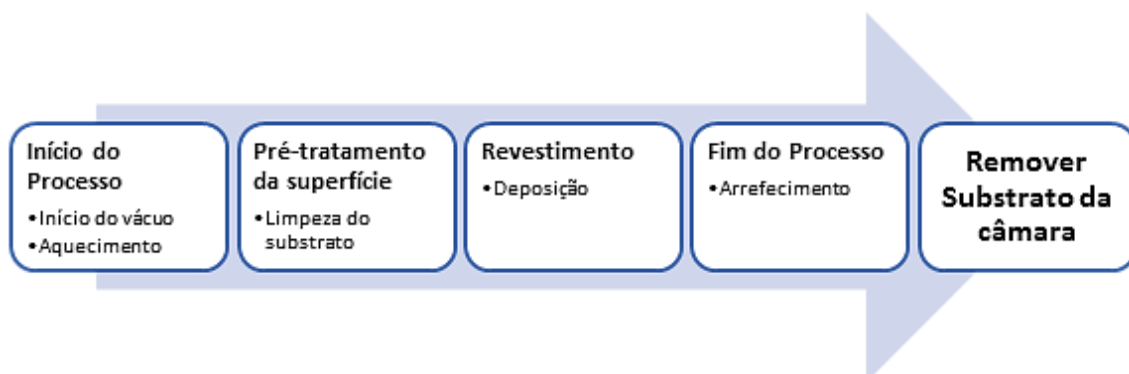


Figura 9: Diagrama representativo do fluxo do processo de deposição [43].

Para além dos parâmetros do processo e das possíveis alterações no fluxo de produção, existem ainda condições de operação que influenciam diretamente a homogeneidade do revestimento. As mesmas apresentam-se de seguida [38, 44, 45]:

- Número de satélites;
- Número de suportes no satélite – Espetadas;
- Rotação dos satélites;
- Relação entre a área de suportes e a área de satélites;
- Rotação dos suportes;
- Diferentes posições do substrato.

Um dos fatores mais importantes para um bom revestimento é a condicionante da adesão, que depende justamente da limpeza da câmara, do plasma e, por último, mas não menos importante, da energia superficial do substrato. A limpeza por plasma permite, para além da remoção de óxidos e possíveis contaminações, uma ativação da superfície do substrato [38].

Para evitar a presença de contaminantes no processo, a pressão do vácuo deve manter-se entre 10^1 Pa e 10^4 Pa [42].

Um outro factor que pode influenciar as propriedades mecânicas dos filmes produzidos é o tipo de gás e o fluxo do mesmo. Um estudo de X. Jiang [46] verificou a influência dos parâmetros atrás referidos, e concluiu que as propriedades mecânicas do AlSiN se mostraram alteradas quando se deu a variação do fluxo dos gases N_2/Ar de 5% a 50% durante o processo.

Os parâmetros, pressão do gás reativo, tensão e taxa de deposição, são muito sensíveis à taxa de gás fornecido, porque podem provocar a oxidação da superfície do substrato [47].

Como o processo de Sputtering não atinge temperaturas muito elevadas, permite revestir substratos de diferentes materiais (desde plástico a metal), e permite também a deposição de distintos metais sobre os substratos.

Um estudo realizado que comparou a técnica de deposição utilizando diferentes alvos de Al e Cr, e substratos poliméricos, concluiu que a taxa de deposição do alumínio é superior ao Crómio, devido à sua menor energia de ionização e ao facto de possuir menor massa [48].

Os tempos de limpeza dos substratos apresentam nos dias de hoje um fator negativo neste processo, dado que a duração dos mesmos influencia diretamente os tempos produtivos. No entanto, este método promove revestimentos homogéneos e consistentes, com uma boa dureza e boa resistência a fatores externos, finalizando

assim algumas das valências deste método, que permitem o seu favorável posicionamento a nível industrial.

2.2.3 Aplicações das técnicas de PVD e CVD

Os métodos de deposição descritos nos capítulos anteriores apresentam variadas valências, assim como, uma enorme flexibilidade associada a diferentes substratos e distintos revestimentos a aplicar. De forma a compreender a imensa quantidade de revestimentos que podem ser criados por PVD e CVD, é apresentada a Tabela 11.

Tabela 11: Aplicações dos métodos de deposição PVD e CVD.

Autores	Descrição do trabalho
F.J.G. Silva, A.P.M. Baptista, E. Pereira, V. Teixeira, Q.H. Fan, A.J.S. Fernandes, F.M. Costa [49]	Os autores realizaram algumas experiências que se focaram no revestimento de distintos aços com diamante, através de CVD, mais especificamente MPCVD. Para estabelecer boas condições de nucleação e crescimento dos filmes de diamante, foi necessário introduzir camadas intercalares de Ti e Cr, realizadas por PVD, ou por galvanização, no caso do crómio.
R.P. Martinho, F.J.G. Silva, A.P.M. Baptista [50]	Os autores realizaram a deposição de filmes de diamante em substratos de Si ₃ N ₄ . A compatibilidade mecânica e química entre ambos permitiu aos autores terem uma boa adesão quando desenvolveram filmes por CVD.
R.P. Martinho, M.F.C. Andrade, F.J.G. Silva, R.J.D. Alexandre, A.P.M. Baptista [51]	O trabalho desenvolvido pelos autores focou-se na deposição por <i>Sputtering</i> de filmes finos de TiAlCrSiN na superfície de postigos de um molde (AISI P20) para injeção de polipropileno com 30% FV (Fibra de Vidro), com o objetivo de diminuir problemas de erosão induzidos por fissuras. A deposição foi realizada por diferentes camadas de 4 a 5 µm.
R. P. Martinho, F. J. G. Silva, R. J. D. Alexandre, e A. P. M. Baptista [52]	Foi desenvolvido um filme monocamada de TiB ₂ em substratos de AISI P20 através de <i>Sputtering</i> . Este filme demonstrou ser bastante resistente ao desgaste, assim como ter uma ótima compatibilidade com o substrato utilizado.
Jiupeng Song, Youyun Lian, Yanwei Lv, Junyong Liu, Yang Yu, Xiang Liu, Binyou Yan, Zhigang Chen, Zhigang Zhuang, Ximeng Zhao, Yang Qi [53]	Os autores pretendiam revestir substratos de grafite ou CuCrZr com tungsténio por CVD. No entanto, e dada a incompatibilidade química de materiais e o diferente coeficiente de dilatação térmica, os substratos foram revestidos por PVD usando cobre, e posteriormente por CVD com os metais pretendidos. Conseguiu-se desta forma acomodar as tensões da interface e obter uma boa adesão.
Mário Vančo, Jan Krmela, Františka Pešlová [54]	O trabalho desenvolvido teve como foco o revestimento de tecidos naturais, nomeadamente, algodão, sobre o qual foi necessário estudar afincadamente a sua composição morfológica e química. Este tecido foi posteriormente revestido por PVD com Prata, onde se obteve um bom resultado. Os autores acreditam que, no futuro, será possível

Autores	Descrição do trabalho
	desenvolver uma nova classe de materiais técnicos com esta metodologia.
J.L. Clabel H., Iram T. Awan, V.A.G. Rivera, I.C. Nogueira, M.A. Pereira-da-Silva, M. Siu Li, Ferreira S.O., E. Marega Jr. [55]	O trabalho efetuado pretendeu estudar o efeito do contorno do grão nas propriedades do revestimento e da peça obtida. Desenvolveram-se filmes finos de BaTiO ₃ depositados por EB-PVD em substratos de Si (100) e Si (100) -Au.
P.A. Mouche, C. Ang, T. Koyanagi, P. Doyle, Y. Katoh [56]	O desenvolvimento dos autores focou-se na deposição de Cr, CrN e TiN por PVD em substratos compósitos com matriz cerâmica (SiC), de forma a ser utilizado como revestimento de um reator nuclear, onde ocorre regularmente corrosão e fissuração. Este teste foi efetuado em tubos e placas de SiC e conclui-se através de testes que uma das soluções poderia ser o revestimento através de multicamadas, de forma a eliminar a propagação de fissuras.
L. Fernandes, F. J. G. Silva, O. C. Paiva, A. Baptista, G. Pinto [57]	O problema apresentado pretendia evitar a adesão do estanho ao aço de baixo carbono (AISI D2) que são usados em matrizes de estampagem de chapas. Revestiu-se por <i>Sputtering</i> o aço designado com filmes de WC e de CrCN onde, após ensaios, se verificou que ambos apresentam boa adesão e boas propriedades tribológicas. No entanto, o CrCN apresenta uma melhor morfologia e é considerado como a melhor solução para evitar a adesão do estanho.

Os estudos sumariados na Tabela 11 permitem verificar a versatilidade dos processos de CVD e PVD, podendo depositar diversos revestimentos em substratos tão distintos como reatores nucleares [56] ou algodão [54].

Com a informação apresentada na Tabela 11, concluiu-se que muitas vezes pode dar-se a necessidade de criar uma camada intermédia entre o substrato e o revestimento pretendido, de forma a proporcionar a adesão do mesmo e favorecer a compatibilidade mecânica, química e metalúrgica [53].

Um último ponto a referir é que, por vezes, também pode ser positivo criar revestimentos que tenham camadas aplicadas por CVD e outras por PVD, de forma a conseguir ultrapassar algumas preocupações, como a dificuldade de um determinado material não poder ser aplicado por CVD, devido às temperaturas elevadas do processo.

2.2.4 Desenvolvimentos recentes do processo de CVD e PVD

Neste capítulo, são apresentados alguns estudos desenvolvidos por investigadores de todo o mundo que pretendem aplicar os métodos de PVD e CVD a diferentes substratos, assim como desenvolver novos filmes e, desta forma, criar produtos com

maiores valências, que possam resolver problemas reais e ser usados nas mais vastas indústrias. É importante referir que este capítulo dará mais ênfase ao processo de PVD, dado ser o foco do presente trabalho.

Tabela 12: Desenvolvimentos recentes no âmbito dos revestimentos avançados.

Autores	Descrição do Trabalho
Jakub Sitek, Iwona Pasternak, Justyna Grzonka, Jan Sobieski, Jaroslaw Judek, Pawel Dabrowski, Mariusz Zdrojek, Wlodek Strupinski [58]	O trabalho apresentado foca o impacto da orientação do substrato (Germânio (001), (110) ou (111)) nas propriedades morfológicas do grafeno, depositado por CVD. Este impacto é gerido através da forma e da densidade dos núcleos de grafeno. Através de estudos pelo método Raman, puderam concluir que o Ge(111) apresenta menor densidade de nucleação que o Ge(001), o qual exhibe menor dispersão de dados. O objetivo final deste estudo foi compreender a possibilidade da futura aplicação de grafeno na tecnologia CMOS.
Kedong Zhang, Jianxin Deng, Xuhong Guo, Lining Sun, Shuting Lei [59]	Os autores investigaram o efeito da textura em substratos de AISI 316 relativamente à adesão de revestimentos de TiAlN efetuados por PVD. Verificou-se que os substratos que possuíam maior texturização também apresentavam maior adesão aos revestimentos, facto este comprovado pela realização de testes de adesão e abrasão. Os autores acreditam que esta melhoria se fique a dever ao encravamento mecânico entre o substrato e o revestimento.
Holger Hoche, Casper Pusch, Matthias Oechsner [60]	De forma a obter uma solução para as elevadas tensões corrosivas e tribológicas verificadas em substratos de aço, os autores desenvolveram e caracterizaram peças obtidas em Aço ao carbono e revestidas por TiMgGdN através de DC e HiPIMS <i>Sputtering</i> . Verificaram que a resistência à corrosão é diretamente influenciada pela espessura do revestimento, e que, no que toca à adesão e dureza, a aplicação de HiPIMS revelou vantagens.
Rodianah Alias, Reza Mahmoodian, Krishnamurithy Genasan, Vellasamy K.M., Mohd, Hamdi Abd Shukor, Tunku Kamarul [61]	Os autores verificaram que os instrumentos cirúrgicos afetam diretamente a recuperação dos doentes após cirurgia, devido ao possível desenvolvimento de infeções, assim como à libertação de substâncias químicas para o organismo. Neste sentido, estudaram a deposição de revestimentos de Prata/óxido de prata e tântalo em peças de Aço 316L depositados por <i>Sputtering</i> . Verificaram que quando se submete o substrato a um tratamento térmico de 400°C a adesão do revestimento é 154% superior, e que o revestimento criado exhibe um

Autores	Descrição do Trabalho
A.A. Voznesenskaya, A.V. Zhdanov, L.V. Belyaev [62]	desempenho antibacteriano superior ao usado. No trabalho apresentado, os autores utilizaram diferentes técnicas de deposição por PVD para revestir substratos de poliuretano com carbono. Realizaram a caracterização dos revestimentos obtidos, onde concluíram que a ablação por laser só pode ser aplicada usando irradiação a laser por ondas contínuas, e que a introdução de partículas HOPG (Grafite pirolítica altamente orientada) melhorou significativamente as propriedades do revestimento.
Shahab Sharifi Malvajerdi, Ahmad Sharifi Malvajerdi, Majid Ghanaatshoar [63]	O trabalho desenvolvido focou-se no desenvolvimento de revestimentos de TiN por PVD em ferramentas de lavoura de aço ao carbono Ck45, de forma a poder aumentar a sua durabilidade e resistência ao desgaste. Após testes, conclui-se que o revestimento obtido era de muito boa qualidade e que com aquele revestimento se tinha conseguido aumentar o tempo de vida das ferramentas. Estas conclusões foram tiradas após validações em terrenos argilosos.
A. Ebach-Stahl, M. Fröhlich [64]	Os autores estudaram o tempo de vida a altas temperaturas de revestimentos de PtAl realizados por EB-PVD. Os estudos realizados a 900°C e 1000°C provaram a formação de alumina na superfície. Os testes de oxidação revelaram uma vida útil até 1500 ciclos a 1000°C.
Konstantin S. Selivanov, Anatoly M. Smyslov, Yuri M. Dyblenko, Irina P. Semenova [65]	O estudo efetuado analisou a relação entre o desgaste por erosão e o número e espessura de camadas de revestimento, onde os revestimentos estudados foram Ti + TiN, Ti + TiVN, Ti + TiZrN realizados por PVD em substratos de liga Ti-6Al-4V. Concluiu-se que a criação de camadas intermediárias ao invés de monocamada é eficaz para aumentar a resistência ao desgaste por erosão. A taxa de erosão verificou um decréscimo de 10x nas amostras com revestimento de Ti + TiVN.
S. Sabooni, E. Galinmoghaddam, M. Ahmadi, R.J. Westerwaal, J. van de Langkruis, E. Zoestbergen, J.Th.M. De Hosson, Y.T. Pei [66]	Os investigadores estudaram revestimentos de duas camadas de ZnMg-Zn com diferentes concentrações de Mg, um de ZnMg e um outro de zinco puro, depositados por PVD. Concluíram que o filme ZnMg tem baixa adesão ao substrato, sendo necessária uma camada intermédia de Zn. Aplicaram o modelo de Benjamin-Weaver para quantificar a adesão na interface ZnMg/Zn, onde os resultados foram comparados com o teste BMW (BMW AA-M223). Por fim, conclui-se que a força de adesão em ZnMg-Zn diminui com o aumento do teor de Mg.

Autores	Descrição do Trabalho
Ali Obeydavi, Ali Shafyei, Ahmad Rezaeian, Parviz Kameli, Jyh-Wei Lee [67]	<p>Os autores pretenderam estudar ligas metálicas amorfas revestidas com $\text{Fe}_{44}\text{Cr}_{16}\text{Mo}_{14}\text{Co}_7\text{C}_{10}\text{Si}_5\text{B}_5$ através de PVD, obtendo TFMGs (vidros metálicos de filme fino). Os substratos utilizados foram do Aço 304 e Si. Os TFMGs foram obtidos por Sputtering com diferentes correntes de deposição e o estudo incidiu sobre as diferenças obtidas nos revestimentos.</p> <p>Concluíram que com 0,2 A, os revestimentos apresentam uma superfície mais uniforme e menos rugosa, enquanto que com 0,3 A o revestimento assume uma excelente resistência à corrosão.</p>
Haroon Rashid, Kazi Sajedur Rahman, Mohammad Istiaque Hossain, Ammar Ahmed Nasser, Fahhad H. Alharbi, Md. Akhtaruzzaman, Nowshad Amin [68]	<p>Este trabalho consistiu na aplicação de filmes de molibdênio por <i>Sputtering</i> com diferentes energias de deposição em substratos de vidro com soda e cal para aplicações fotovoltaicas.</p> <p>Os resultados da caracterização apresentam uma rugosidade superficial baixa. O filme produzido com 100 W de potência apresenta um índice de refração de 5,41 na faixa visível. Após analisarem várias características dos filmes, concluíram que o filme obtido com potência de 100 W é a melhor opção para no futuro se poder fabricar células solares.</p>
J.O. Berumen, T. De la Mora, N. López-Perrusquia, I. Jiménez-Palomar, S. Muhl, C. Hernández-Navarro, E. García [69]	<p>Os autores revestiram polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE), assim como amostras de vidro com um filme de TiAlV por <i>Sputtering</i>, de forma a estudar as propriedades do filme obtido e a relação com os diferentes substratos. O filme no substrato polimérico apresenta zonas não revestidas, enquanto no vidro apresenta um revestimento homogêneo, suave e contínuo. Verificou-se também que no caso da superfície polimérica, o filme provocou uma diminuição da recuperação viscoelástica, acompanhado de um aumento da capacidade de carga. O filme apresentado não apresentou delaminação completa, no entanto, verificaram-se algumas fraturas e pequenos deslocamentos quando realizado o teste de <i>scratch</i>.</p>
V.S. Sergevnin, I.V. Blinkov, A.O. Volkhonskii, D.S. Belov, A.V. Chernogor [70]	<p>Os autores desenvolveram revestimentos de Ti-Al-Mo-N (1) e Ti-Al-Mo-Ni-N (2) de forma a poderem estudar as suas propriedades tribológicas. O tamanho do grão em (1) é de 40-50 nm, enquanto que em (2) é de 10-12 nm. Sob condições de atrito seco, os revestimentos exibiram coeficientes de atrito semelhantes e, relativamente ao desgaste a temperaturas elevadas, verificaram que o mesmo era superior em (2) do que em (1).</p> <p>Por fim, e após realização de vários testes, os autores</p>

Autores	Descrição do Trabalho
	concluíram que os dois revestimentos são altamente resistentes à abrasão e desgaste.
D.A.R. Fernandez, B.S.S. Brito, I.A.D. Santos, V.F.D. Soares, A.R. Terto, G.B. de Oliveira, R. Hubler, W.W. Batista, E.K. Tentardini [71]	Os autores estudaram o efeito de Háfnio, dopante existente recorrentemente em alvos de Zircónio puro para realização de <i>Sputtering</i> . Doparam-se alvos de Zircónio propositadamente com distintas concentrações de Háfnio e estudou-se a sua influência nos filmes obtidos. Concluíram que a presença mínima de Hf nos filmes de ZrN influencia o tamanho do grão, a dureza e a resistência à oxidação. No entanto, esta influência atua positivamente nestas propriedades.
Enrico Miorin, Francesco Montagner, Valentina Zin, Donatella Giuranno, Enrica Ricci, Matteo Pedroni, Valentina Spampinato, Espedito Vassallo, Silvia Maria Deambrosis [72]	Os autores aplicaram Ti-Al-N por RFMS, e AlO por HiPIMS, em substratos de aço T91, que posteriormente foi testado contra a corrosão em Pb mantido a 550°C por 1200h. Ambos os revestimentos se mostraram indicados para proteger o substrato contra a corrosão, mas, conclui-se que o mais adequado seria o Ti-Al-N, dado que mantém as suas propriedades inalteradas e a melhoria da resistência à adesão e maior dureza permitem perspetivar melhores desempenhos.

Na Tabela 12 pode verificar-se a crescente complementaridade dos revestimentos, isto é, a aplicação de mais do que um revestimento num mesmo produto, tornou-se uma forma eficiente e usualmente empregue como forma de aumentar o seu desempenho.

Denota-se também a vasta realização de testes de caracterização como forma de definir de maneira clara e exata os revestimentos obtidos e, deste modo, identificar as suas valências e fragilidades.

Um dos estudos contemplado acima engloba o desenvolvimento de revestimentos em instrumentos cirúrgicos, de forma a evitar a libertação de substâncias químicas para o organismo e facilitar a recuperação do paciente. Isto foi possível porque se conseguiram desenvolver revestimentos com melhores propriedades, inclusive um desempenho antibacteriano superior [61].

Uma das investigações de maior relevância para este trabalho foi realizado por Konstantin S. [65] e seus parceiros, que estudaram a relação entre o desgaste e o número e espessura de camadas, concluindo que o desenvolvimento de camadas intermédias é mais favorável do que a criação de uma monocamada.

Em suma, é também relevante referir que foi comum a grande parte dos estudos a importância atribuída aos diferentes parâmetros de deposição, considerando que, consoante a opinião e o saber de cada autor, foram atribuídas diferentes importâncias aos parâmetros. No entanto, e tal como já foi referido anteriormente, para cada tipo

de produto deve existir uma receita de deposição diferente, que exige parâmetros de deposição diferentes, de modo a obter o melhor revestimento possível, tomando em consideração as exigências do produto.

2.3 Técnicas de caracterização de revestimentos

2.3.1 Teste Cross-cut

A tensão superficial, ou energia de superfície de um material, tem influência direta na capacidade de um revestimento aderir ao mesmo, ou seja, na adesão.

Por norma, os polímeros apresentam relativamente baixa energia superficial, o que implica uma má adesão por parte de um revestimento que se pretenda aplicar à peça.

De forma a contornar este problema aplicam-se pré-tratamentos, que, no caso dos plásticos, têm como objetivo aumentar a tensão superficial e, desta forma, melhorar a adesão do revestimento ao substrato.

Um dos testes mais usados, tanto cientificamente como industrialmente, é o Teste da quadrícula (teste de corte cruzado) [73] que está abrangido pela norma ISO 2409. Este procedimento encontra-se devidamente exemplificado na Figura 10.

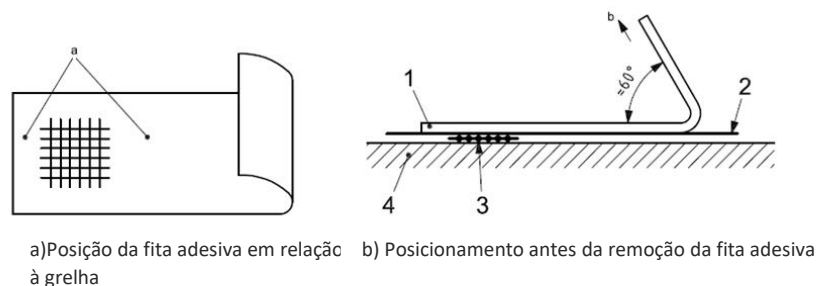


Figura 10: Cross-cut teste de acordo com a norma ISO 2409 [73].

A avaliação da adesão é realizada também com auxílio da norma acima citada, e encontra-se exposta na Figura 11.

Aparência da área de corte transversal	0%	<5%	<15%	<35%	<65%
Percentagem de descamação	0%	<5%	<15%	<35%	<65%
Classificação	0	1	2	3	4

Figura 11: Caracterização do resultado obtido segundo a norma ISO 2409 [73].

2.3.2 Microscopia eletrónica de varrimento (SEM)

A microscopia eletrónica de varrimento, usualmente denominada por *SEM - Scanning Electron Microscopy*, é uma técnica de caracterização da morfologia e topografia de amostras através da obtenção de imagens. As mesmas são obtidas por interação entre o feixe de eletrões e os átomos da amostra que produzem sinais com informações relativas à topografia da superfície, que são reconhecidos pelos detetores de eletrões e registados no sistema integrado. As características do método de análise apresentado podem visualizar-se na Tabela 13.

Tabela 13: Características da microscopia eletrónica de varrimento [31].

Características Específicas	
Modos de imagem	Eletrões secundários (<i>SE – Secondary Electrons</i>)
	Eletrões retrodifundidos (<i>BSE – Backscattered Secondary Electrons</i>)
Funcionalidade	Caracterização morfológica da superfície
	Medição de espessuras de revestimentos finos
	Observação de estruturas de materiais em corte
Equipamento	Coluna óptico-eletrónica
	Canhão de eletrões
	Sistema de lentes
	Sistema de vácuo
	Câmara (10^{-6} Torr)
	Detetores de Eletrões Secundários e Retrodifundidos
	Sistema integrado de aquisição e registo imagem
Sistema integrado de microanálise (<i>EDS</i>)	
Particularidades	Resolução até 1 nm
	Alto vácuo
	Caracterização de materiais condutores

Algumas aplicações deste método foram usadas por autores de renome e podem ser consultadas na Tabela 14.

Tabela 14: Aplicações do método SEM.

Autores	Aplicações
F.J.G. Silva, A.J.S. Fernandes, F.M. Costa, V. Teixeira, A.P.M. Baptista, E. Pereira [74]	Após a realização de testes de abrasão em substratos de aço revestidos por diamante, tirou-se partido da técnica SEM para analisar a superfície desgastada e identificar os mecanismos de desgaste envolvidos.
F.J.G. Silva, A.P.M. Baptista, E. Pereira, V. Teixeira, Q.H. Fan, A.J.S. Fernandes, F.M. Costa [49]	Caracterização da morfologia de revestimentos de diamante desenvolvidos por MPCVD, em substratos de aço, com camadas intercalares de Cr galvanizado, e Ti obtido por PVD.
F.J.G. Silva, A.J.S.	Os autores tiraram partido do método apresentado para

Autores	Aplicações
Fernandes, F.M. Costa, A.P.M. Baptista, E. Pereira [75]	caracterizar os filmes de diamante obtidos com multicamadas de titânio e crómio. Conseguiram também obter conclusões acerca da adesão do filme ao substrato, assim como retirar conclusões acerca da qualidade do filme obtido.
R.P. Martinho, F.J.G. Silva, A.P.M. Baptista [50]	Observação das faces e flancos de uma ferramenta de corte, antes e após ser revestida por diamante. Estas ferramentas foram construídas com Si ₃ N ₄ . As imagens obtidas permitiram visualizar a geometria e estrutura dos materiais do revestimento após uso da ferramenta, assim como verificar o desgaste efetuado.
F. G. Silva, M. A. Neto, A. J. S. Fernandes, F. M. Costa, F. J. Oliveira, e R. F. Silva[76]	Os autores conseguiram observar filmes não cristalinos de diamante depositados por MPCVD e por HFCVD, onde foi possível observar aglomerados de nano partículas e cristais poliédricos no caso do MPCVD, e no caso HFCVD uma distribuição aleatória dos cristais. Conseguiram também caracterizar as crateras de desgaste obtidas nos testes de micra abrasão.
R.P. Martinho, M.F.C. Andrade, F.J.G. Silva, R.J.D. Alexandre, A.P.M. Baptista[51]	Com o método SEM, neste trabalho os autores conseguiram observar na casa dos nanómetros as multicamadas depositadas por Sputtering, onde é possível identificar facilmente as zonas de interface e as falhas adesivas ou coesivas no revestimento. O revestimento depositado por <i>Sputtering</i> foi de TiAlCrSiN em substratos de Aço AISI P20.
R. P. Martinho, F. J. G. Silva, C. Martins, H. Lopes [77]	Os autores retiraram proveito do método apresentado para poder visualizar numa escala microscópica as crateras de desgaste e o levantamento do revestimento (<i>Spalling</i>) de ferramentas de corte após operação.
Francisco José Gomes Silva, Rui Pedro Martinho, Carlos Martins, Hernâni Lopes e Ronny Miguel Gouveia [78]	Com auxílio do SEM, os autores puderam averiguar qual a profundidade das crateras de algumas ferramentas de corte que tinham sido estudadas, assim como identificar qual a espessura de revestimento pré trabalho das mesmas ferramentas.

Com a informação retida na Tabela 14, pode concluir-se que este método é adequado para caracterizar revestimentos finos dado que permite:

- Identificar mecanismos de desgaste [74];
- Caracterizar a morfologia de revestimentos [49];
- Qualificar a adesão do filme – sendo possível observar o levantamento do revestimento [75, 77];
- Qualidade do filme obtido – permite verificar a homogeneidade do filme e garantir a repetibilidade do processo [75];
- Observar as faces e flancos de uma ferramenta de corte [50];
- Caracterizar as crateras de desgaste, inclusive a sua profundidade [51, 77];
- Identificar zonas de interface, assim como falhas adesivas ou coesivas [51];

- Determinar a espessura de revestimento [78] – Valência de maior importância para o trabalho em questão.

2.3.3 Microscopia de força atômica (AFM)

O método apresentado permite a caracterização morfológica de superfícies, assim como a medição de rugosidades superficiais numa escala nanométrica. Este equipamento possibilita a caracterização de todo o tipo de materiais, não tendo qualquer condicionante neste tópico [34].

A técnica apresentada tira partido de um apalpador mecânico designado por *tip*, que apresenta um raio de ponta na casa dos nanómetros. Este apalpador varre a superfície linha a linha, sendo registado o movimento vertical do mesmo.

Um outro aspeto importante deve-se à iteração entre o apalpador e a superfície que pode ser efetuada no modo contacto ou não-contacto, como ilustrado na Figura 12.

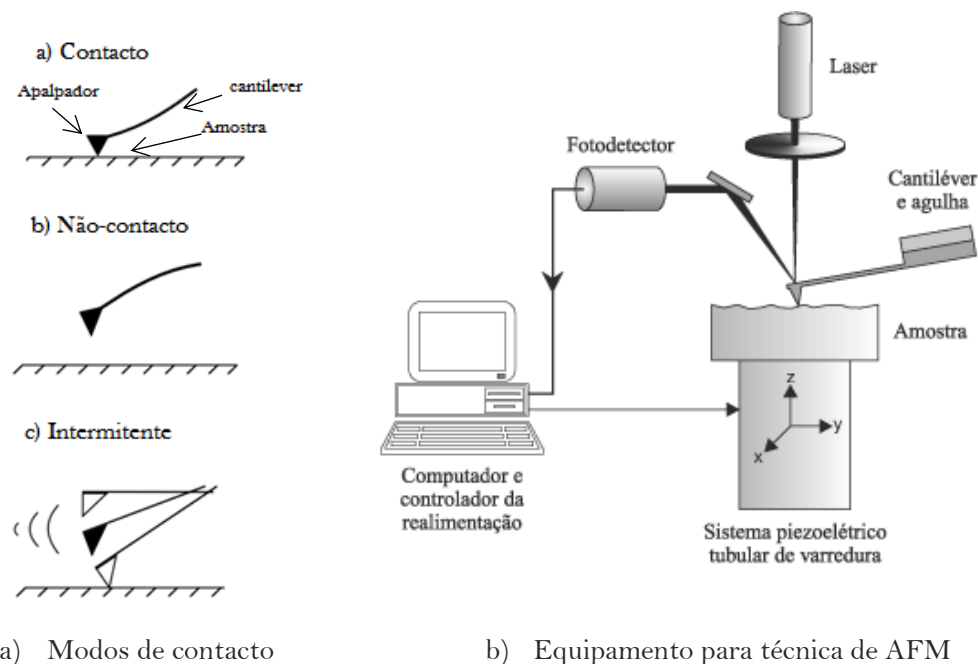


Figura 12: Representação esquemática dos modos de contacto em a). Ilustração dos componentes necessários para AFM b) [79].

Na Tabela 15 são exibidos alguns estudos que testemunham a aplicação do método de medição AFM em vários casos de estudo.

Tabela 15: Aplicações do método de AFM.

Autores	Aplicações
R.P. Martinho, M.F.C. Andrade, F.J.G. Silva, R.J.D. Alexandre, A.P.M. Baptista [51]	Os autores do trabalho analisaram por AFM a rugosidade superficial dos filmes obtidos, contrapondo com a rugosidade inicial dos insertos do molde.

Autores	Aplicações
R. P. Martinho, F. J. G. Silva, R. J. D. Alexandre, e A. P. M. Baptista [52]	As amostras analisadas por AFM permitiram os autores identificar o R_a e R_t obtido com o revestimento de TiB_2 , onde puderam verificar a existência de vários picos que, após consulta da literatura, puderam concluir que era comum no processo de PVD industrial.
Francisco Silva, Rui Martinho, Maria Andrade, António Baptista e Ricardo Alexandre [80]	O trabalho realizado consistiu no revestimento de uma cavidade de moldação injetada, que posteriormente sofreu testes industriais de injeção, assim como uma caracterização completa do revestimento e do desgaste observado. Após a análise AFM, conseguiu medir-se a diferença de rugosidades entre a peça inicial (revestida) e após utilização. Os valores corroboraram o esperado, isto é, um aumento brusco de rugosidade.
J.L. Clabel H., Iram T. Awan, V.A.G. Rivera, I.C. Nogueira, M.A. Pereira-da-Silva, M. Siu Li, Ferreira S.O., E. Marega Jr. [55]	Realizou-se a análise AFM a substratos de Si revestidos com $BaTiO_3$ através do método de EB-PVD, onde se verificou um muito baixo valor de rugosidade. Acredita-se que devido à sua natureza hidrofílica. Com esta análise, foi também possível observar a morfologia das superfícies em questão.

De acordo com os estudos efetuados e apresentados na Tabela 15, pode verificar-se a flexibilidade e polivalência deste método de análise. Assim, as valências deste método apresentam-se de forma resumida de seguida:

- Determinação da rugosidade superficial de filmes [51];
- Obtenção da rugosidade aritmética e máxima, observação de picos e vales [52];
- Permite a comparação da rugosidade inicial e final após utilização [80];
- Observação da morfologia das superfícies, verificação da diminuição ou incremento de rugosidade quando se aplica revestimento [55].

2.3.4 Espectroscopia de raios - X (EDS)

A microanálise por raios - X, designada por Espectroscopia de Raios - X, *EDS - Energy Dispersive Spectrometer*, permite a análise elementar ou química de uma amostra através da excitação de raios - X que vão entrar em contacto com a peça.

Este método baseia-se no princípio de que cada elemento possui uma única e bem definida estrutura atómica, que por sua vez gera um conjunto de picos característico, sendo possível a sua caracterização quando se analisa o espectro de emissão eletromagnética da amostra.

A medição do número e energia dos feixes de raios -X é feita a partir de um espectrómetro de energia dispersiva, sendo que as energias libertadas são originadas pela estrutura atómica característica do elemento e resultam da diferença de energia dos espaços livres no átomo.

Na Tabela 16 são exibidos alguns estudos em que é evidente a aplicação do método de EDS. Estes ensaios permitem averiguar as valências do método.

Tabela 16: Aplicações do método de EDS.

Autores	Aplicações
F.J.G. Silva, A.J.S. Fernandes, F.M. Costa, V. Teixeira, A.P.M. Baptista, E. Pereira [74]	Os autores utilizaram a técnica de EDS para verificar se existia oxidação em zonas fissuradas de amostras de aço que anteriormente tinham sido revestidas por diamante. Observou-se a presença de Fe e Cu.
R. P. Martinho, F. J. G. Silva, R. J. D. Alexandre, e A. P. M. Baptista [52]	Com o método EDS, os autores analisaram a amostra revestida em zonas da superfície desgastadas após utilização, para verificar se no espectro ainda existia a presença de TiB ₂ , revestimento aplicado. Só foi possível identificar o material do substrato.
Ronny M. Gouveia, F. J. G. Silva, Pedro Reis e A. P. M. Baptista [81]	A análise de EDS efetuada pelos autores permitiu verificar no espectro obtido picos de materiais que não pertenciam à composição da ferramenta de corte, mas sim a aparas resultantes do material que a ferramenta tinha maquinado, contendo material maquinado que aderiu à própria ferramenta. Foi possível também detetar a origem do material da ferramenta de corte e saber a sua composição química aproximada.
L. Fernandes, F. J. G. Silva, O. C. Paiva, A. Baptista, G. Pinto [57]	Com a análise apresentada. os autores concluíram que a camada inferior possui uma maior quantidade de azoto do que a camada posterior. Isto deve-se a uma variação de fluxo na câmara de gás durante o processo de deposição, o que permite controlar o processo e compreender as possíveis falhas.

Após análise dos estudos apresentados na Tabela 16, é possível afirmar que o método descrito é essencial para caracterizar os elementos presentes numa amostra, assim como verificar antecipadamente situações de desgaste, como oxidação, sendo que é possível observar a presença de ferro e cobre em amostras que foram revestidas por diamante [74].

No entanto, os estudos mais relevantes para o trabalho a desenvolver permitem retirar conclusões mais aprofundadas sobre os revestimentos, tais como:

- Identificar zonas onde não se verifica a presença de revestimento, apenas de substrato, falta de homogeneidade do processo [52];
- Conhecer falhas no processo de deposição, pela identificação de diferentes percentagens de elementos nas várias camadas depositadas [57].

2.3.5 Difração de raios - X (DRX)

A técnica DRX fornece informações sobre as fases, a estrutura cristalina e as tensões residuais adquiridas pelos materiais aquando do seu processo de fabrico.

O princípio de funcionamento deste método baseia-se na medida dos ângulos formados pelos raios difratados originários dos raios incidentes, que surgem da disposição dos átomos na estrutura cristalina. Pode também obter-se informação sobre algumas deformações da superfície, sendo esta avaliação bastante útil, dado que as tensões residuais podem influenciar diretamente a adesão do filme ao substrato.

As tensões internas evidenciam particular importância no caso de revestimentos e substratos que apresentem grandes disparidades nas suas propriedades térmicas, mecânicas e estruturais [82]. Os filmes obtidos por PVD encontram-se muitas vezes sujeitos a tensões residuais de compressão [83].

Existem atualmente bases de dados que possuem os padrões de difração de materiais padrão, materiais estes que foram analisados e permitem a comparação com os espectros obtidos aquando das análises de um determinado material. O organismo científico responsável por controlar as bases de dados que auxiliam a análise por DRX é denominado de *ICDD® - The International Centre for Diffraction Data®*.

Na Tabela 17 podem consultar-se algumas aplicações do método de DRX.

Tabela 17: Aplicações do método de DRX.

Autores	Aplicações
F.J.G. Silva , A.J.S. Fernandes, F.M. Costa , A.P.M. Baptista , E. Pereira [84]	Aplicou-se o método de difração raios - X para medir as tensões residuais em filmes de diamante, aplicados por MPCVD em substratos de aço.
R. P. Martinho, F. J. G. Silva, R. J. D. Alexandre, e A. P. M. Baptista [52]	Os autores utilizaram DRX com radiação Cu K α de forma a analisar as fases presentes no filme depositado e conseguir observar os picos existentes de TiB ₂ (Material depositado) e algum Fe do substrato (AISI P20).
J.L. Clabel H., Iram T. Awan, V.A.G. Rivera, I.C. Nogueira, M.A. Pereira-da-Silva, M. Siu Li, Ferreira S.O., E. Marega Jr. [55]	Com auxílio da análise DRX, os autores verificaram que os padrões de difração diferem bastante e os picos de difração encontram-se mais fracos no segundo substrato, assim como apresentam linhas de difração mais estreitas.
P.A. Mouche, C. Ang, T. Koyanagi, P. Doyle, Y. Katoh [56]	Os autores aplicaram o método XRD que permitiu identificar as diferentes fases dos filmes criados. Foi possível verificar também o deslocamento anisotrópico do pico, possivelmente devido a uma falha no processo de deposição (entrada de azoto).

A análise DRX deve ser efetuada por profissionais especializados, sendo que muitas vezes é complicado conseguir obter resultados, devido, por exemplo, a espessuras muito reduzidas dos filmes.

Na Tabela 17 podem comprovar-se algumas das valências do processo apresentado, tais como:

- Possibilidade de quantificar tensões residuais de filmes obtidos por deposição [84];
- Análise das fases presentes em diferentes filmes [52];
- Compreender como alterações no processo de fabrico podem ser verificadas pelo deslocamento dos picos no espectro obtido [56].

2.3.6 Micro abrasão por esfera rotativa

O método para avaliar a abrasão efetuada em revestimentos finos caracterizando o desgaste dos filmes é denominado por micro abrasão, e pode ser realizado num tribómetro que opera com uma esfera rotativa de aço AISI 52100 com 25 mm de diâmetro.

É necessária uma solução abrasiva que participa ativamente no contacto entre a esfera e a superfície da amostra. Esta superfície é pressionada contra a esfera por uma barra vertical afixa a um sistema de pivô que permite a rotação da mesma [80].

Na Figura 13 pode visualizar-se um diagrama do esquema de montagem para realização do teste de micro abrasão.

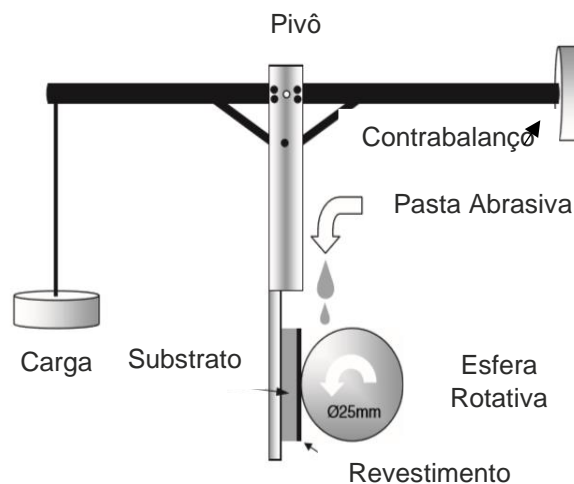


Figura 13: Diagrama esquemático da configuração do teste de micro abrasão [76].

Na Tabela 18 podem consultar-se alguns trabalhos desenvolvidos por vários autores que aplicaram o teste acima referido para poder caracterizar os filmes obtidos.

Tabela 18: Aplicações do método de micro abrasão por esfera rotativa.

Autores	Aplicações
F.J.G. Silva, A.J.S. Fernandes, F.M. Costa, V. Teixeira, A.P.M. Baptista, E. Pereira [74]	Realização de testes de desgaste a filmes de diamante obtidos por MPCVD em substratos de aço, aplicando partículas abrasivas de diamante. Aplicou-se este método a substratos sem revestimento, com revestimento multicamadas e com revestimento de diamante, e conclui-se que o revestimento de diamante é mais resistente.
R.P. Martinho, M.F.C. Andrade, F.J.G. Silva, R.J.D. Alexandre, A.P.M. Baptista [51]	Os autores avaliaram a resistência ao desgaste pelo método apresentado de esfera rotativa, em amostras de AISI P20 revestidas por TiAlCrSiN através de <i>Sputtering</i> .
F. G. Silva, M. A. Neto, A. J. S. Fernandes, F. M. Costa, F. J. Oliveira, e R. F. Silva [76]	O trabalho realizado tirou partido do método apresentado, de forma a caracterizar dois tipos de filmes de NCD (Diamante nanocristalino), depositados por HFCVD e MPCVD onde puderam obter o volume perdido de filme em cada ciclo com os diferentes revestimentos, qualificando o desgaste.
R. P. Martinho, F. J. G. Silva, R. J. D. Alexandre e A. P. M. Baptista [52]	Os autores puderam caracterizar a resistência ao desgaste de filmes de TiB ₂ obtidos por <i>Sputtering</i> no aço de cavidades de moldes para injeção de plásticos. As crateras obtidas foram posteriormente analisadas por microscopia ótica e SEM.

De acordo com os trabalhos efetuados e apresentados na Tabela 18, pode verificar-se a capacidade deste método efetuar uma caracterização do desgaste bastante completa.

Com este procedimento, é possível verificar a resistência à abrasão de diferentes revestimentos e, desta forma, concluir qual possui melhores propriedades [51, 52, 74].

Uma outra valência do teste foca-se na possível obtenção da quantidade de matéria perdida a cada ciclo de abrasão e, desta forma, poder caracterizar a evolução do desgaste efetuado [76].

Como complemento a este método, as crateras obtidas devem posteriormente ser analisadas por SEM, método apresentado em 2.3.2.

2.3.7 *Scratch-tests*

Os *Scratch-tests* são usualmente aplicados de forma a avaliar a adesão de revestimentos finos aos mais variados substratos.

O teste necessita de um equipamento que possui um estabilizador, de forma a não ocorrer qualquer vibração externa.

O ensaio consiste em fazer deslizar um indentador com ponta lisa e arredondada, onde é empregue uma carga normal linearmente crescente sobre a superfície revestida [31]. A fissuração do filme emite um sinal acústico que, quando ampliado pelo próprio

sistema, permite reconhecer o início do desgaste. É também importante referir que a carga à qual ocorre a primeira falha é denominada de carga crítica (F_c) [85].

As falhas ou roturas ocorridas no revestimento podem ser coesivas ou adesivas. No entanto, por norma, ambos os modos ocorrem, o que se denomina falha mista [34]. Os fatores considerados como fulcrais para ocorrer a falha são a espessura e ductilidade do filme [86]. Os mecanismos de falha de adesão entre o revestimento e o substrato podem ser classificados segundo a norma BS EN 1071-3:2005 [87], e podem observar-se na Figura 14.

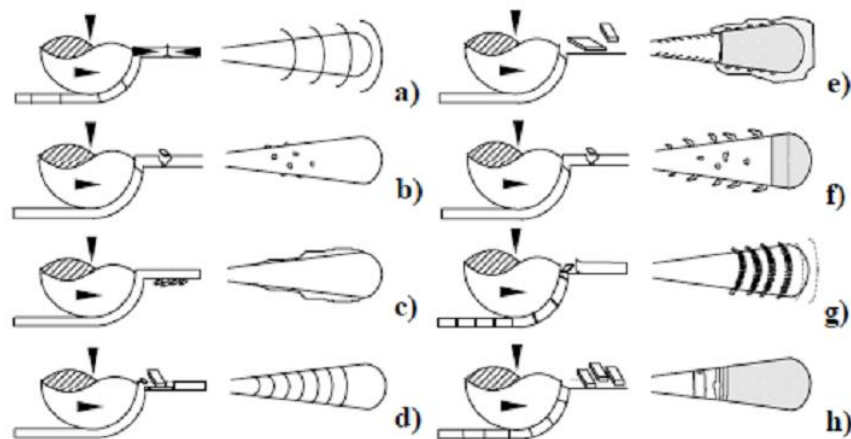


Figura 14: Mecanismos que originam falhas de adesão do revestimento ao substrato: a) fissuração por deformação de proa; b) pequenas delaminações; c) delaminação lateral; d) pequenos rebentamentos superficiais; e) levantamento repentino de grande quantidade de material; f) descascamentos laterais e de pequenas porções no trilho onde o substrato se torna visível; g) remoção do revestimento com exposição do substrato na zona do trilho e h) delaminação contínua e completa [87].

O *software* associado ao equipamento efetua um gráfico de acordo com o percurso efetivado, onde se pode verificar a força normal imposta, a emissão acústica resultante do contacto entre o indentador e amostra, e a profundidade atingida pelo indentador.

Os fatores que afetam diretamente os resultados obtidos pelo teste são [88]:

- Acabamento e topografia da superfície do filme;
- Humidade relativa do ar, durante o ensaio;
- Material do indentador;
- Acabamento superficial e geometria do indentador.

Na Tabela 19 podem observar-se alguns estudos onde se realizaram ensaios através de *Scratch-tests*.

Tabela 19: Aplicações dos *Scratch-tests*.

Autores	Aplicações
F.J.G. Silva , A.J.S. Fernandes, F.M. Costa	Aplicaram-se testes de <i>Scratch</i> para determinar a adesão do filme de diamante depositado por MPCVD aos substratos de

Autores	Aplicações
A.P.M. Baptista , E. Pereira [84]	aço.
R.P. Martinho, M.F.C. Andrade, F.J.G. Silva, R.J.D. Alexandre, A.P.M. Baptista[51]	Os autores aplicaram o método de <i>Scratch-tests</i> para avaliarem a adesão de um filme fino de TiAlCrSiN obtido por <i>Sputtering</i> em substratos de AISI P20.
R. P. Martinho, F. J. G. Silva, R. J. D. Alexandre, e A. P. M. Baptista[52]	Os testes de <i>Scratch</i> , no estudo apresentado pelos autores, permitiram medir a dureza do filme obtido de TiB ₂ , assim como o <i>módulo de Young</i> correspondente.
P.A. Mouche, C. Ang, T. Koyanagi, P. Doyle, Y. Katoh [56]	Com o método apresentado acima, os autores deste trabalho puderam observar a delaminação precoce do filme no caso de revestimentos de Cr. Nos restantes revestimentos obteve-se a fragmentação mais tardia dos filmes.

Os estudos expostos na Tabela 19 permitem verificar as capacidades do método apresentado. As mesmas são brevemente descritas de seguida:

- O método permite determinar o nível de adesão de diferentes filmes a vários substratos [51, 84];
- Com este procedimento é possível medir a dureza do filme obtido e determinar o respetivo *módulo de Young* [52];
- Permite observar a fragmentação e delaminação ocorrida em diferentes filmes [56].

2.3.8 Espectrofotometria

A espectrofotometria é um método capaz de medir a quantidade de luz que é absorvida, transmitida e refletida por uma determinada amostra, líquida ou sólida.

Para realizar este tipo de ensaios, é necessário um equipamento denominado de espectrómetro que pode ser de feixe simples ou de feixe duplo. Os mesmos são constituídos por um conjunto de componentes apresentados na Figura 15.

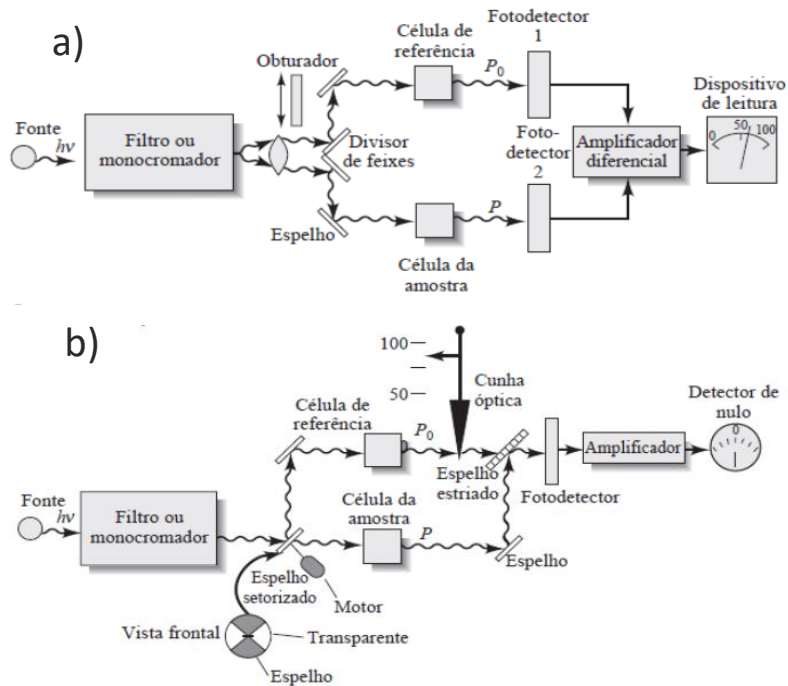


Figura 15: Diagrama esquemático de espectrofotômetro a) feixe simples; b) feixe duplo [85].

Dos ensaios efetuados neste equipamento resulta um espectro onde se pode visualizar a intensidade por comprimento de onda. Os espectrofotômetros mais recentes permitem uma gama de comprimentos de onda entre os 200 nm e os 2500 nm. Os comprimentos de onda selecionados usualmente encontram-se no espectro do visível, isto é, 350 nm a 750 nm.

O método apresentado permite quantificar a transmitância e refletância, direta e difusa de uma amostra.

2.3.9 Testes em câmara climática

Os ensaios em câmara climática visam reproduzir num ambiente laboratorial as condições climáticas a que um produto pode estar sujeito aquando da sua função.

Pretendem validar a capacidade de um produto para resistir a causas naturais, como temperatura, humidade, nevoeiro salino ou radiação UV. Deve ter-se especial atenção a fatores como mudanças bruscas de temperatura ou altos níveis de humidade.

Para a realização do teste em conformidade, é exigida uma combinação que simule exatamente as condições ambientais a que o produto poderá estar sujeito, quando em serviço.

Quando se trata de componentes automóveis, principalmente com a vertente de terem sido revestidos, é de elevada importância a sua resistência a alterações climáticas. Para a realização destes testes, é necessária uma câmara climática que vai

reproduzir as condições climáticas, seguindo um ciclo pré-definido por uma norma de renome, a PV1200.

Um dos ciclos aplicado regularmente é baseado na norma PV1200 da indústria automóvel para peças exteriores revestidas. Esta norma é propriedade da Volkswagen [89].

Este ciclo apresenta as seguintes etapas [89]:

- 60 min, fase de aquecimento, a +80°C e 80% humidade relativa;
- 240 min, tempo de retenção, a +80°C e 80% humidade relativa;
- 120 min, tempo de resfriamento, de +80°C a -40°C, com humidade relativa a 30% até à temperatura de congelamento;
- 240 min, tempo de retenção, a -40°C;
- 60 min, tempo de aquecimento, de -40°C até 23°C com humidade relativa de 30%.

O ciclo térmico encontra-se na Figura 16, apresentado em forma de gráfico.

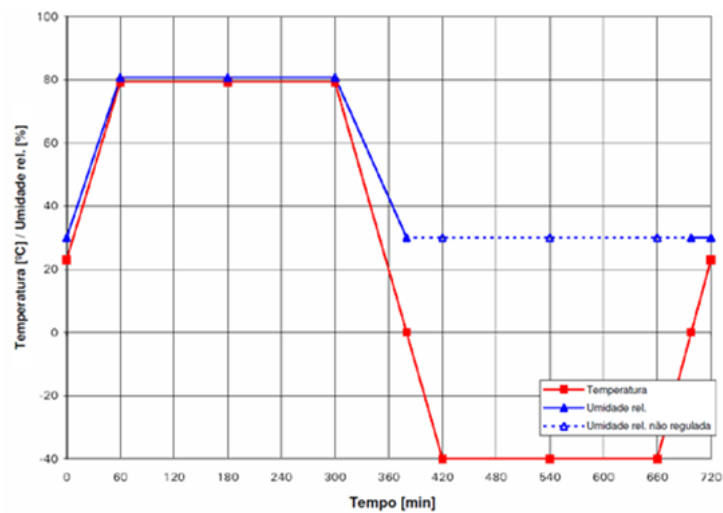


Figura 16: Ciclo térmico para componentes revestidos - PV1200[89].

CARACTERIZAÇÃO DA EMPRESA DOS PROCESSOS E DO PROBLEMA

3.1 Caracterização da empresa

3.2 Caracterização do processo e dos produtos

3.3 Descrição do problema

3 CARACTERIZAÇÃO DA EMPRESA, DOS PROCESSOS E DO PROBLEMA

3.1 Caracterização da empresa

O grupo PRETTL no qual a PRETTL Adion Portuguesa Lda. (PAP) se encontra inserido, conta hoje com 30 empresas independentes, com mais de 5 000 colaboradores em todo o mundo.

Em 1953, o Engenheiro Franz W. Prettl fundou o grupo, que hoje é gerido pelos dois filhos Rolf e Erhardt Prettl.

O grupo é constituído por cinco ramos de negócio sendo eles:

- *Automotive;*
- *Appliance Solutions;*
- *Energy;*
- *Electronics;*
- *Prosumer.*

As vertentes apresentadas acima nasceram de uma pequena organização que cresceu e se diversificou, de forma a conseguir abranger vários segmentos de mercado.

De modo a operar de forma eficaz e ágil, cada uma das unidades de negócio trabalha independentemente e com autonomia para tomar as suas próprias decisões.

As vantagens deste método de trabalho baseiam-se na hierarquia horizontal, rotas de decisão curtas e flexibilidade para reagir às exigências de clientes individuais, tornando a PRETTL uma plataforma segura e criativa para a inovação.

A PAP, usualmente designada por Prettl Adion Portuguesa, está integrada na divisão "*Lighting and Interiors*", que por sua vez está incluída no segmento automóvel.

Situada em Santo Tirso, conta com cerca de 130 a 180 pessoas, e os seus processos têm enfoque em:

- Processos de moldação de plásticos por injeção;
- Montagens semiautomáticas e manuais;
- Acabamentos de superfície, tais como: Tampografia, laser e metalização (PVD);
- Atividades de conceção, desenvolvimento e gestão de projetos;
- Possui um laboratório interno onde efetua medições de produtos e equipamentos.

A PAP começou por ser fornecedor “Tier 2”, tendo como clientes a Bosch, seguindo-se a Delphi, Seat, Valeo Illumination e Ficosa.

Em 2009 iniciou-se como fornecedor “Tier 1” para os clientes Renault e PSA, e desde 2010 com a Daimler.

Em 2011 iniciou atividades com a *Automotive Lighting*, tendo conseguido projetos com a Magna em 2013, Volkswagen em 2015 e em 2016 com a Reydel e Delvis.

A PAP produz peças para iluminação e conforto, nomeadamente piscas de sinalização, refletores, guias de luz e outras peças de iluminação de interiores e exteriores. Alguns exemplos dos componentes produzidos podem ser observados na Figura 17.



Figura 17: Alguns componentes produzidos pela Prettl Adion Portuguesa.

Os colaboradores da PAP constituem o recurso mais importante para o sucesso e constante evolução da empresa. A distribuição dos mesmos está apresentada nos gráficos expostos na Figura 18.

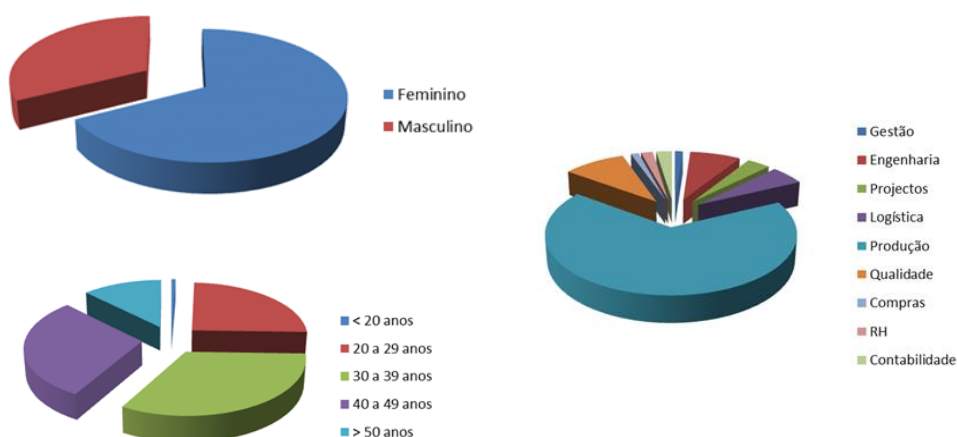


Figura 18: Distribuição dos recursos humanos da PAP.

A melhor forma de definir uma organização é pela visão, missão e os seus valores. Estas três definições, no ponto de vista da PAP, estão apresentadas na Figura 19.

Visão	Missão	Valores
<ul style="list-style-type: none"> • Em tudo o que fazemos, empenhamo-nos pelo reconhecimento e posição de liderança no mercado de iluminação automóvel e áreas tecnológicas, assegurando crescimento económico sustentável. 	<ul style="list-style-type: none"> • Os clientes são o propósito da nossa actividade sustentada na consciencialização ambiental, responsabilidade social e inspirando confiança para todas as partes interessadas; • Focamo-nos na flexibilidade, competitividade, diversidade e soluções de inovação geradoras de valor para os nossos clientes, accionistas e outras partes interessadas. 	<ul style="list-style-type: none"> • Dedicação <ul style="list-style-type: none"> • Criar valor acrescentado em tudo o que fazemos, suportado por uma cultura de responsabilidade, compromisso e excelência. • Integridade <ul style="list-style-type: none"> • É a base de todas as nossas tarefas e actividades, garantindo de uma forma contínua credibilidade, respeito, ética e transparência. • Sustentabilidade <ul style="list-style-type: none"> • É garantida através da eficiência do produto, processo, pessoas e custos, sendo social e ambientalmente responsável, visando atingir a excelência.

Figura 19: Visão, missão e valores da PAP.

3.2 Caracterização do processo e dos produtos

O âmbito de trabalho da PAP é focado essencialmente na produção de peças plásticas através de moldação injetada para a indústria automóvel. Levando em conta o mercado destinatário dos produtos, assim como a visão da empresa. Existe um elevado empenho na produção com a melhor qualidade possível, apresentando um competitivo departamento de qualidade que garante a excelência de todos os componentes.

Para a produção, são sempre asseguradas matérias da melhor qualidade, onde os polímeros mais abrangentes são o PC, PMMA e ABS, cumprindo os requisitos de cada cliente, assim como as normas em vigor relativamente a componentes para o mercado automóvel.

Quando a matéria prima dá entrada na PAP, é armazenada no armazém principal, assim como todos os componentes necessários para embalagem (caixas, *blisters*, separadores, espumas, etc.) ou para montagem das peças que assim o exijam, como por exemplo PCB's.

Assim que entre uma nova ordem de fabrico – OF, é despoletada a necessidade para o armazém que garante a reposição do armazém interior, garantindo que existem todos os componentes necessários para o início de produção.

Logo que seja planeada a ordem de fabrico, a matéria prima alocada ao projeto é colocada de imediato em estufa. As matérias usadas pela PAP, por norma, devem sofrer um tempo de desumidificação de pelo menos três horas a 80°C, no entanto, este tempo e temperatura pode variar, consoante o tipo de polímero.

Os inícios de fabrico são importantes para garantir que os parâmetros das máquinas de injeção são os mais adequados para o produto, e são responsabilidade do departamento de Produção - Injeção.

Alguns produtos, após injeção, sofrem processos de soldadura, enquanto que outros sofrem um processo de metalização por alumínio, no equipamento que será apresentado no capítulo seguinte.

Existem ainda algumas linhas de produção mais completas, onde são produzidos todos os componentes em máquinas de injeção separadas. Estas peças sofreram cada uma os seus processos subjacentes e, por fim, decorre a montagem de ambos os componentes, produzindo desta forma o produto final.

De forma a facilitar a compreensão dos processos produtivos dentro da PAP é apresentada a Figura 20, referente a um dos produtos mais completos que é produzido internamente.

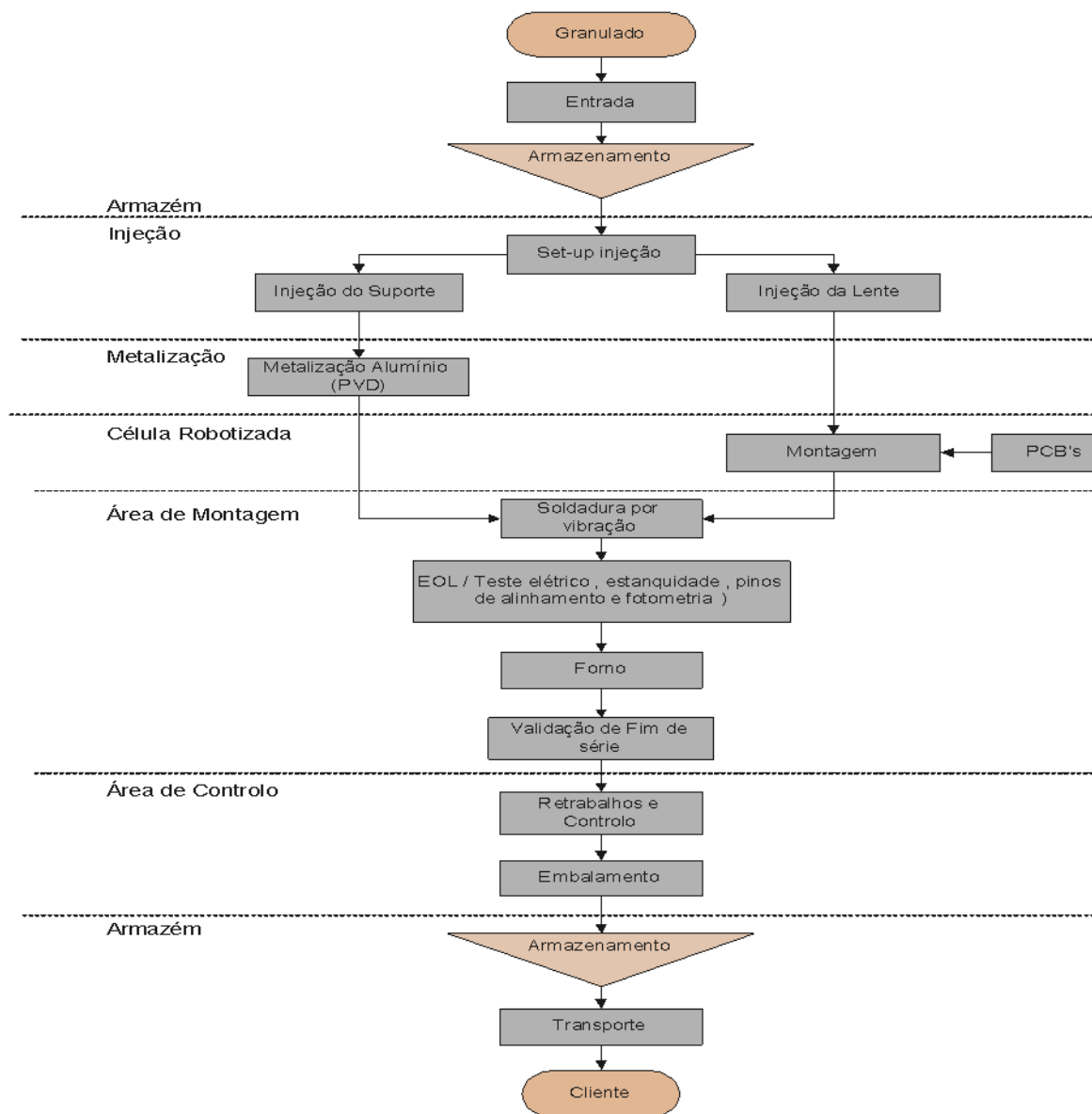


Figura 20: Fluxograma dos processos da PAP.

3.3 Descrição do problema

Os revestimentos desenvolvidos sobre condições de alto-vácuo representam atualmente um elevado avanço tecnológico, tendo sido foco de variadas investigações e progressos.

A necessidade de descoberta de novos revestimentos e o seu uso mais alargado, acontece devido, principalmente, à exigência em abolir processos que criam derivados dos seus produtos, sendo ecologicamente negativos e muitos deles prejudiciais à saúde, por vezes, cancerígenos.

No caso da indústria automóvel, uma das suas principais necessidades foca-se em apresentar um processo que seja compatível com a galvanoplastia, ou eletrodeposição, neste caso mais específico, a cromagem química.

Este processo gera, nos seus efluentes, crómio trivalente (crómio 3) e crómio hexavalente (Crómio 6). O ponto fulcral encontra-se aqui, o crómio hexavalente é denominado normalmente por crómio duro e é uma forma extremamente poluente e cancerígena deste metal, começando a sua utilização a ser proibida em alguns países.

Posto isto, o trabalho apresentado tem o objetivo de desenvolver um processo que possa surgir como alternativa ao processo de cromagem química, que, em Portugal, e segundo a diretiva 2002/525/CE, o mesmo deveria ser abolido por completo até 2017 [4]. Este facto é corroborado com a regulamentação mundial REACH [5] que defende que processos com crómio 6 devem ser eliminados, principalmente devido à sua pegada ecológica extremamente negativa.

Conciliando os pontos acima com o constante e incisivo interesse por parte da PAP no desenvolvimento de um processo ecologicamente benigno que permita a produção de peças com qualidade, atraentes a nível estético e resistentes a exigências físicas, mecânicas ou químicas, surgiu a possibilidade de criação de filmes finos de crómio aplicados por PVD – *Sputtering* em peças plásticas. Um outro ponto de elevado interesse é que o revestimento produzido deverá permitir que o produto continue a ter propriedades óticas, nomeadamente uma transmitância razoável.

MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Metodologia de abordagem do problema

4.2 Materiais

4.3 Métodos

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Metodologia de abordagem do problema

Tendo em consideração os objetivos apresentados no capítulo 1.2, a metodologia aplicada para realização do trabalho experimental seguiu três fases distintas, apresentadas na Figura 21.

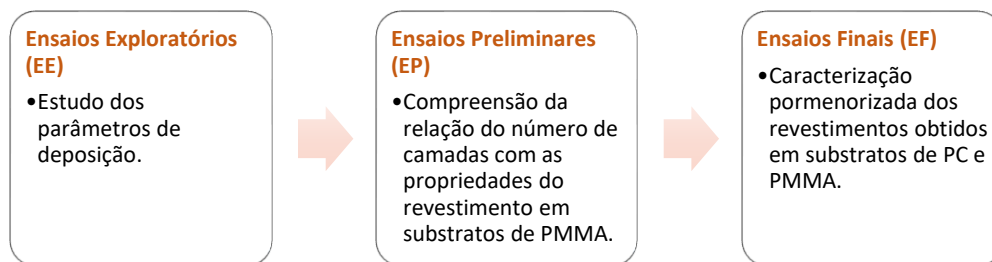


Figura 21: Estrutura lógica dos lotes de ensaios a realizar.

Inicialmente, foram produzidos os substratos através do processo de injeção, de seguida aplicou-se um pré-tratamento com álcool isopropílico e, posteriormente, realizou-se o processo de deposição, procedimento este foco do trabalho apresentado. Quando se obtiveram as amostras pretendidas, foram efetuados testes de caracterização, de forma a poder conhecer o revestimento desenvolvido. Por fim, foram também efetuados alguns testes para a caracterização tribológica, de forma a estudar a resistência dos filmes à abrasão.

Numa primeira fase, realizou-se o lote de ensaios exploratórios (EE), onde foram estudados os parâmetros de deposição do processo, apresentados de seguida:

- Número de camadas a depositar;
- Energia em cada camada (kJ);
- Potência imposta (kW);
- Distância alvo-substrato (mm);
- Energia de Pré-tratamento (kJ);
- Energia de Pós-tratamento (kJ).

Paralelamente à análise incremental e exaustiva dos parâmetros, que compôs 52 sessões de deposição, foi realizada uma análise visual das amostras, assim como, alguns testes de adesão que permitiram determinar a parametrização mais adequada para a obtenção da melhor *performance* a nível estético e de adesão.

No segundo lote de ensaios, denominados de ensaios preliminares (EP), foram mantidos constantes os parâmetros de processamento e variou-se apenas o número de camadas a depositar. Este lote passou por uma caracterização mais afincada dos revestimentos obtidos, onde se conheceu a espessura do revestimento associado ao número de camadas e a sua relação com a rugosidade superficial. Foi determinado também o nível de adesão, através de *Scratch tests*, realizou-se uma avaliação pontual elementar das amostras e, por fim, avaliou-se a transmitância, esta também interligada com o número de camadas de revestimento.

Por fim, elaborou-se um terceiro lote de ensaios, denominados de ensaios finais (EF). Neste lote, o número de camadas variou entre 8 e 10. Deu-se também a aplicação de uma base pré-deposição e um verniz de proteção. Inseriu-se um novo substrato nos ensaios, o policarbonato, dadas as suas propriedades para o âmbito pretendido. No entanto, prosseguiu-se igualmente com o estudo do PMMA.

Para este lote, foram realizados ensaios mais exigentes, que permitem uma caracterização pormenorizada dos revestimentos obtidos, para além dos métodos aplicados no lote de EP, foram realizados também testes em câmara climática e micro abrasão por esfera rotativa.

4.2 Materiais

4.2.1 Polímeros

Para realização do trabalho experimental, foram utilizados como substratos duas matérias primas com propriedades bem distintas. Inicialmente realizou-se a deposição em substratos de polimetilmetacrilato, no entanto, analisando a finalidade desejada, o terceiro lote de ensaios contemplou também o policarbonato.

4.2.1.1 Polimetilmetacrilato – PMMA

O PMMA é um polímero obtido pela polimerização do monómero metilmetacrilato, é uma matéria de elevada transparência, o que o torna uma excelente alternativa ao vidro em algumas aplicações, considerando também a sua resistência ao risco e à radiação UV.

Esta matéria prima surgiu em 1993 pela *Rohm and Haas Company*, atualmente, as maiores marcas de PMMA são a Altuglas, Plexiglas e Diakon.

O PMMA utilizado neste trabalho experimental é o Plexiglas® 8N e o seu produtor é a *Evonik Industries*. Na Figura 22 encontram-se algumas das suas propriedades mais relevantes.

Processamento <ul style="list-style-type: none">• Temperatura de desumidificação: 90°C;• Tempo de desumidificação: 2-3 horas;• Temperatura de fusão: 220-260°C;• Temperatura do molde: 60-90°C.
Propriedades térmicas <ul style="list-style-type: none">• Temperatura de Vicat : 108°C;• Temperatura de transição vítrea: 117°C;• Coeficiente de expansão térmica: $77 \times 10^{-6}/K^{-1}$.
Propriedades Reológicas <ul style="list-style-type: none">• MVR: 3 cm³/10 min;
Propriedades óticas <ul style="list-style-type: none">• Transmitância: 92%;• Índice de refração: 1.49.
Outras Propriedades <ul style="list-style-type: none">• Densidade: 1.19 g/cm³.

Figura 22: Propriedades técnicas e condições de processamento da matéria PMMA [90].

4.2.1.2 Policarbonato – PC

O policarbonato é um polímero de cadeia longa, onde os grupos funcionais são unidos por grupos de átomos de carbono.

Este polímero apresenta algumas propriedades bastante interessantes, como a sua resistência ao impacto, as boas propriedades elétricas e a estabilidade dimensional que é também elevada.

Esta matéria surgiu em 1953, quando o Dr. Hermann Schnell, em trabalho com a sua equipa da *Bayer*, desenvolveu o PC como é apresentado nos dias de hoje.

O PC utilizado nesta atividade experimental é o Lexan 143R do produtor Sabic. As suas propriedades, segundo a ficha técnica são as apresentadas na Figura 23.

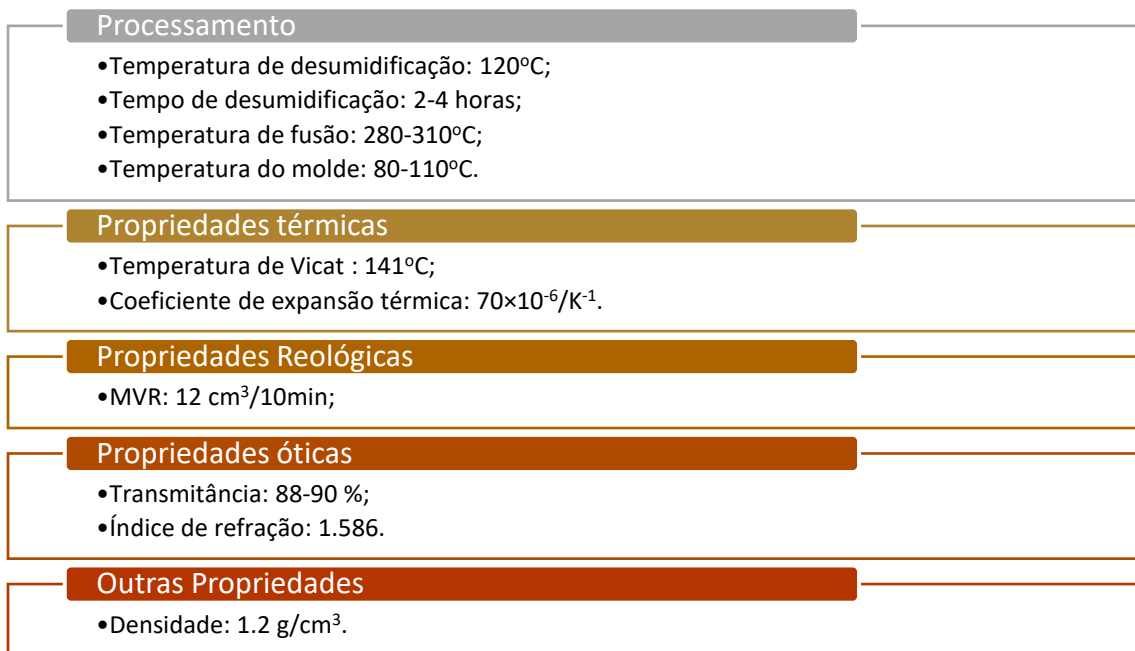


Figura 23: Condições de processamento e propriedades do Policarbonato, segundo a ficha técnica do mesmo [91].

4.2.2 Componentes do processo de deposição

4.2.2.1 Gás

O gás utilizado no processo de deposição por *Sputtering* foi o Árgon extra puro, do fabricante Siad. As características deste gás são apresentadas na Tabela 20.

Tabela 20: Propriedades do árgon extra puro [92].

Propriedade	Valor
Estado	Gás (a 20°C e a 101.3 kPa)
Cor	Incolor
Ponto de fusão	-189°C
Densidade Relativa	1.38 (gás)
Solubilidade em água	67.3 mg/l
Massa molecular	40 g/mol
Temperatura crítica	-122°C

Este gás apresenta ainda na sua ficha técnica o número CAS: 7440-37-1 e o número CE:231-147-0.

4.2.2.2 Alvo de crómio

O alvo de crómio utilizado no processo de deposição tem as dimensões de 120×1000×16 [mm] e um peso de 14.20 kg.

Relativamente à sua composição química, apresenta entre 99.8%-100% de crómio, o que permite definir o mesmo como extra puro. Para verificação da composição química do alvo, pode observar-se a Figura 24, retirada de uma análise elementar do material.

Element	Al	B	C	Ca	Cd	Co	Cr	Cu
actual	<1	<10	55	28	<1	<10	BALANCE	<10
min							998000	
max							1000000	

Element	Fe	Mg	Mn	Mo	N	Nb	Ni	O
actual	704	4	2	15	46	13	32	455
min								0
max								500

Element	P	S	Si	Sn	Ti	V	W	Zr
actual	<10	20	<10	<10	2	10	47	4
min								
max								

Figura 24: Composição química do alvo de crómio [93].

4.2.3 Resinas de proteção

4.2.3.1 Base transparente de proteção

A base de proteção utilizada em alguns ensaios do lote final, foi fornecida pela *Arsonsisi*, situada em Itália. Tem o nome de *Vernice transparente UV 21842* e o código 37219013. Esta resina tem uma aplicação adequada para processos de *Sputtering* em substratos de PC, ABS e PMMA.

A Base foi aplicada por *Spray*, manualmente, com um bico de 1.0-1.2 mm, onde foram aplicadas 8 camadas, de acordo com a ficha técnica do produto. Sofreu uma cura UV por um período de 10 segundos a 20°C repetido em 2 ciclos, com uma energia de lâmpada de 0.8 J/cm².

As informações técnicas da resina apresentada podem ser visualizadas na Tabela 21.

Tabela 21: Propriedades da base "Clear Coat UV 21842" [94].

Propriedade	Valor
Viscosidade (m ² /s)	16-20
% de sólido no peso	62-66
Gravidade específica (g/l)	1030-1070

Propriedade	Valor
Espessura recomendada (μ)	10-25
Pressão do ar p/ aplicação (ATM)	4-5
Condição de utilização($^{\circ}$ C)	15-30

4.2.3.2 Verniz Transparente de Proteção

O verniz aplicado foi fornecido pela Arsonsisi e tem o descritivo de Vernice Transparente UV 32019 e código 37219005. Esta resina será aplicada manualmente com *spray* de bico 1.0-1.2 mm, numa espessura correspondente a 8 camadas, tal como foi aconselhado pelo fornecedor. Sofreu uma cura UV por um período de 5-10 segundos a 20 $^{\circ}$ C repetido em 2 ciclos, com uma energia de lâmpada de 0.8 J/cm 2 .

As informações retiradas da ficha técnica do verniz são apresentadas na Tabela 22.

Tabela 22: Propriedades do verniz “Clear Coat UV 32019” [95].

Propriedade	Valor
Viscosidade (m 2 /s)	34-40
% de sólido no peso	35-37
Gravidade específica (g/l)	940-980
Espessura recomendada (μ)	10-25
Pressão do ar p/ aplicação (ATM)	4-5
Condição de utilização($^{\circ}$ C)	15-30

4.3 Métodos

4.3.1 Produção das peças

As peças desenvolvidas para a dissertação aqui apresentada foram produzidas por uma máquina de injeção da marca Zhafir e modelo Zeres ZE1500 que data de 2016. De seguida, passaram por um processo de preparação da superfície utilizando uma tina de álcool isopropílico.

Após a limpeza das peças, iniciou-se a produção do revestimento, utilizando o processo de deposição por *Sputtering* de crómio. Depois da realização do ciclo de deposição, as peças são devidamente caracterizadas pelos processos enumerados anteriormente.

4.3.1.1 Injeção

O processo de injeção representa nesta dissertação um pré-processo, dado que o foco da mesma incidirá sobre a produção e caracterização dos revestimentos obtidos por *Sputtering*.

Este processo é necessário para a produção das peças em estudo e foi realizado pela máquina apresentada na Figura 25.



Figura 25 : Máquina de injeção Zhafir Zeres.

Algumas informações técnicas relativas à máquina apresentada acima são enumeradas na Tabela 23. Nestes dados, pode consultar-se o ano de fabrico, assim como a marca e o modelo. Deve também considerar-se que a codificação dada “MO-INJ-26” é relativa ao código interno que identifica o equipamento.

Tabela 23: Informações técnicas da máquina MO-INJ-26.

Máquina de injeção – MO-INJ-26	
Tipo de máquina	Elétrica
Marca	Zhafir
Modelo	Zeres ZE1500 II/ 300
Ano	2016
Diâmetro do parafuso	36 mm
Peso máximo por shot	134 g
Pressão de injeção máxima	2000 bar
Capacidade de aquecimento	9,9 kw
Força de fecho	1500 KN

Este equipamento necessita de outros componentes para exercer a sua função como um termorregulador da *Tool-Temp* que data de 2016, um robot cartesiano da marca *Sepro* com igual data de fabrico, que tem como função retirar as peças do molde e colocar no tapete de transporte. É também necessária uma estufa fria que efetuada a desumidificação da matéria prima. A mesma é da marca *Shini* e data de 2011. Também da marca *Shini* é o alimentador e tremonha acoplados à máquina de injeção.

Relativamente aos parâmetros de injeção utilizados para a produção de peças, na matéria prima PC e PMMA, é apresentada a Tabela 24.

Tabela 24: Parâmetros de injeção para as matérias PC e PMMA.

	PMMA	PC
Temperatura do Molde	80°C	90°C
Temperatura de Fusão	240°C	270°C
Velocidade de injeção	25 mm/s	25 mm/s
Pressão de compactação	110 bar	110 bar
Tempo de compactação	6 s	6 s

Estes parâmetros diferem ligeiramente dos apresentados na ficha técnica de cada uma das matérias primas, dado que, durante o processo de injeção foi necessário efetuar ajustes. Estas pequenas alterações podem ocorrer devido a fatores como a desumidificação da matéria prima, a máquina de injeção e a geometria da peça a produzir.

4.3.1.2 *Preparação da superfície*

No caso das peças desenvolvidas, foi realizado também um pré processamento para preparação da superfície, permitindo eliminar impurezas e aumentar a energia superficial dos substratos, que, sendo poliméricos (PC e PMMA), apresentam uma baixa energia superficial que se reflete numa menor adesão do revestimento.

De forma a colmatar este problema, procedeu-se à preparação da superfície através de um banho de álcool isopropílico numa tina de ultrassons por 10 minutos.

De forma a emergir as peças evitando o contacto entre as mesmas e, desta forma, garantir uma limpeza homogénea, foi desenvolvido um suporte através de uma chapa que posteriormente foi quinada. Este objeto permite a alocação de 5 peças, que ficam suspensas pelo jito, sendo posteriormente assegurado o melhor posicionamento através de abraçadeiras de Nylon®, que evitam o deslocamento das peças.

O suporte desenvolvido é ilustrado na Figura 26 e as suas abas laterais encaixam na parte superior da tina.

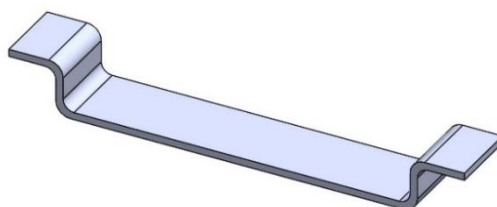


Figura 26: Chapa para suporte das peças de PC e PMMA.

Após colocação do suporte com as respetivas peças dentro da tina, aguarda-se 10 minutos e procede-se à secagem dos componentes. A mesma foi realizada através de dois métodos, no entanto, um dos procedimentos não se revelou adequado, conforme é explicado de seguida.

O modo de secagem ao ar livre mostrou-se ineficaz, dado que é notório um padrão de contaminação, provocado pela evaporação lenta das gotas de álcool, que afetou diretamente a adesão do filme em zonas pontuais do substrato.

Posto isto, o processo empregue para secagem do substrato foi por convecção forçada através do uso de um secador. Este método mostrou-se mais eficaz, permitindo uma secagem mais célere e homogénea.

4.3.1.3 Deposição

O equipamento utilizado para depositar os revestimentos desenvolvidos foi a máquina MK63” da *Kolzer*. Este equipamento destina-se a uma produção industrial, possibilitando baixos tempos de ciclo, assim como revestir um elevado número de peças por ciclo.

Um dos aspetos mais relevantes na MK63” foca-se na sua capacidade híbrida, tornando-a capaz de depositar alumínio por PVD – Evaporação e *Sputtering*. Possui ainda uma outra função de elevada importância, o PECVD, que permite depositar polímero no ciclo de produção, promovendo um efeito de barreira e desta forma tornar o revestimento mais resistente, especialmente a solicitações químicas.

Este equipamento possibilita a realização de uma forte intensidade de plasma para preparar e pré-tratar a superfície, aumentando a sua energia superficial e, desta forma, a sua adesão, eliminando todos os contaminantes que possam existir dentro da câmara de deposição.

Na Figura 27 encontra-se uma fotografia do equipamento utilizado para produzir os revestimentos. Pode verificar-se que esta máquina possui duas portas, permitindo um maior fluxo de produção.



Figura 27: Equipamento para deposição por *Sputtering*.

Na Figura 27 pode verificar-se que as portas da máquina apenas possuem os satélites, suportes onde serão alocadas as espetadas, as quais suportam as peças a revestir.

Neste sentido, e de forma a tornar este tópico mais claro, é apresentada a Figura 28 onde se pode observar algumas espetadas com peças alocadas.



Figura 28: Posicionamento das peças na MK63.

Algumas considerações técnicas sobre o equipamento são apresentadas na Figura 29.

Características técnicas	Grupo Alto-Vácuo	Grupo Pré-vácuo	Consumo energético	Parâmetros de trabalho
<ul style="list-style-type: none"> •Diâmetro interno - 1600 mm; •Profundidade interna - 1250 mm; •Velocidade do redutor - 40 rpm. 	<ul style="list-style-type: none"> •Capacidade nominal - 510 m³/h; •Potência do motor - 7.5 kW. 	<ul style="list-style-type: none"> •Capacidade nominal - 3110 m³/h; •Potência do motor - 7.5 kW. 	<ul style="list-style-type: none"> •Evaporação - 20.0 kW; •Plasma - 5.0 kW; •Consumo total - 37.0 kW. 	<ul style="list-style-type: none"> •Produção de vácuo com câmara vazia - 6.0 min; •Vácuo para trabalho - 4×10⁻⁴ mbar; •Vácuo para testes - 2×10⁻⁵ mbar.

Figura 29: Considerações técnicas do equipamento de deposição.

4.3.2 Mapa de Experiências

O capítulo apresentado subdivide-se em 3 tópicos, numa fase inicial é abordado um lote de ensaios exploratórios, numa segunda fase um lote de ensaios preliminares e por fim um lote de ensaios finais, seguindo devidamente os mapas de experiências a seguir apresentados.

4.3.2.1 Ensaios Exploratórios (EE)

No lote de ensaios exploratórios, o objetivo passou por testar as combinações possíveis para os parâmetros e níveis definidos para o equipamento de deposição, de forma a determinar qual a combinação de parâmetros que permite obter os melhores resultados ao nível de inspeção visual e adesão.

Alguns fatores foram mantidos constantes durante o processo, como o gás utilizado, que foi o Árgon tais como o fluxo de gás que foi de 440 sccm, a polarização de 25 V, a pureza do alvo de 99% e o volume da câmara de deposição de 1,02 m³.

Inicialmente, este estudo foi realizado com o auxílio da equipa técnica da *Kolzer*, que aconselhou os parâmetros que deveriam ser estudados, assim como o intervalo de níveis admissível.

Nº de camadas	Pré tratamento (kJ)	Potência (kW)	Energia em cada camada (kJ)	Distância alvo-substrato (mm)	Pós tratamento (kJ)
4	140	5	1000	150	350
6					550
8	500	6		170	650
10	1000	11	1500	200	1000
12					

Figura 30: Parâmetros de deposição para o lote de ensaios exploratórios (EE).

Os parâmetros apresentados na Figura 30 formaram um conjunto de ensaios muito complexo e completo, que perpez 52 sessões de peças revestidas, onde se realizou uma inspeção visual e verificou a adesão nas que foram admitidas, após primeira inspeção.

Os resultados destes ensaios exploratórios permitiram excluir alguns valores de parametrização, por se verificar que sempre que eram aplicados não se obtinha o melhor desempenho ou o aspeto desejado, muitas vezes por terem valores muito elevados de potência para a deposição de crómio.

4.3.2.2 *Ensaio Preliminares (EP)*

O lote de ensaios preliminares foi realizado após a conclusão e obtenção de resultados dos ensaios exploratórios. Este lote permitiu uma definição dos parâmetros de deposição.

Em EP realizou-se um número mais reduzido de ensaios, no entanto, foi executado um número maior de métodos de caracterização, de forma a poder relacionar o número de camadas de deposição com as propriedades do revestimento obtido,

nomeadamente propriedades óticas. O fluxograma para o lote de EP é apresentado na Figura 31.

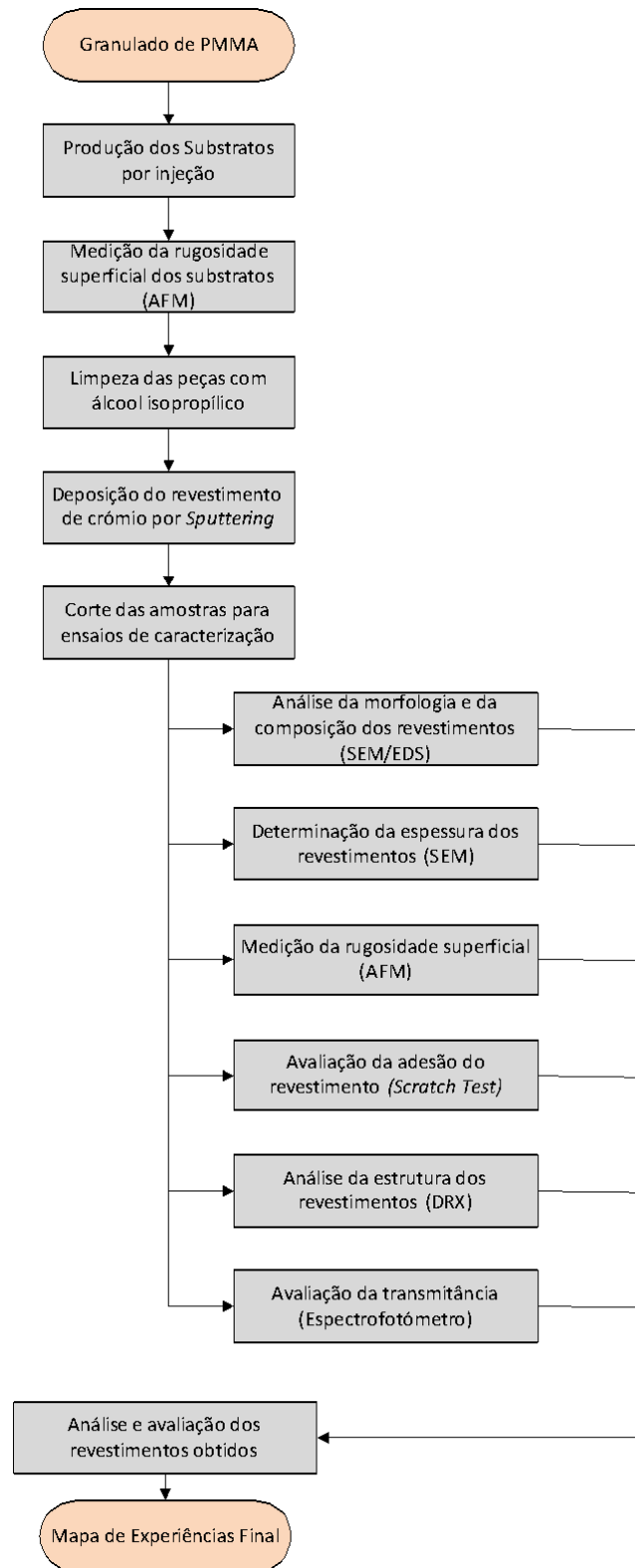


Figura 31: Mapa de experiências para o lote de ensaios preliminares (EP).

4.3.2.3 *Ensaio Finais (EF)*

O lote de ensaios finais (EF) realizou-se após a conclusão do lote de ensaios preliminares, levando em conta alguns requisitos técnicos de maior interesse a nível comercial, como, por exemplo, a matéria desejada, sendo inserido neste novo lote de ensaios o policarbonato (PC), para além do PMMA já considerado neste estudo.

Neste lote foram realizados ensaios de caracterização mais aprofundados, como testes em câmara climática ou ensaios de micro-abrasão, mantendo o plano de ensaios utilizado no lote de ensaios preliminares, excluindo, unicamente, o ensaio de DRX (Difração de raios – X), dado não se conseguir obter as caracterizações desejadas com esse método.

Na Figura 32 encontra-se a ilustração de todas as etapas sofridas pelas amostras no lote de ensaios finais.

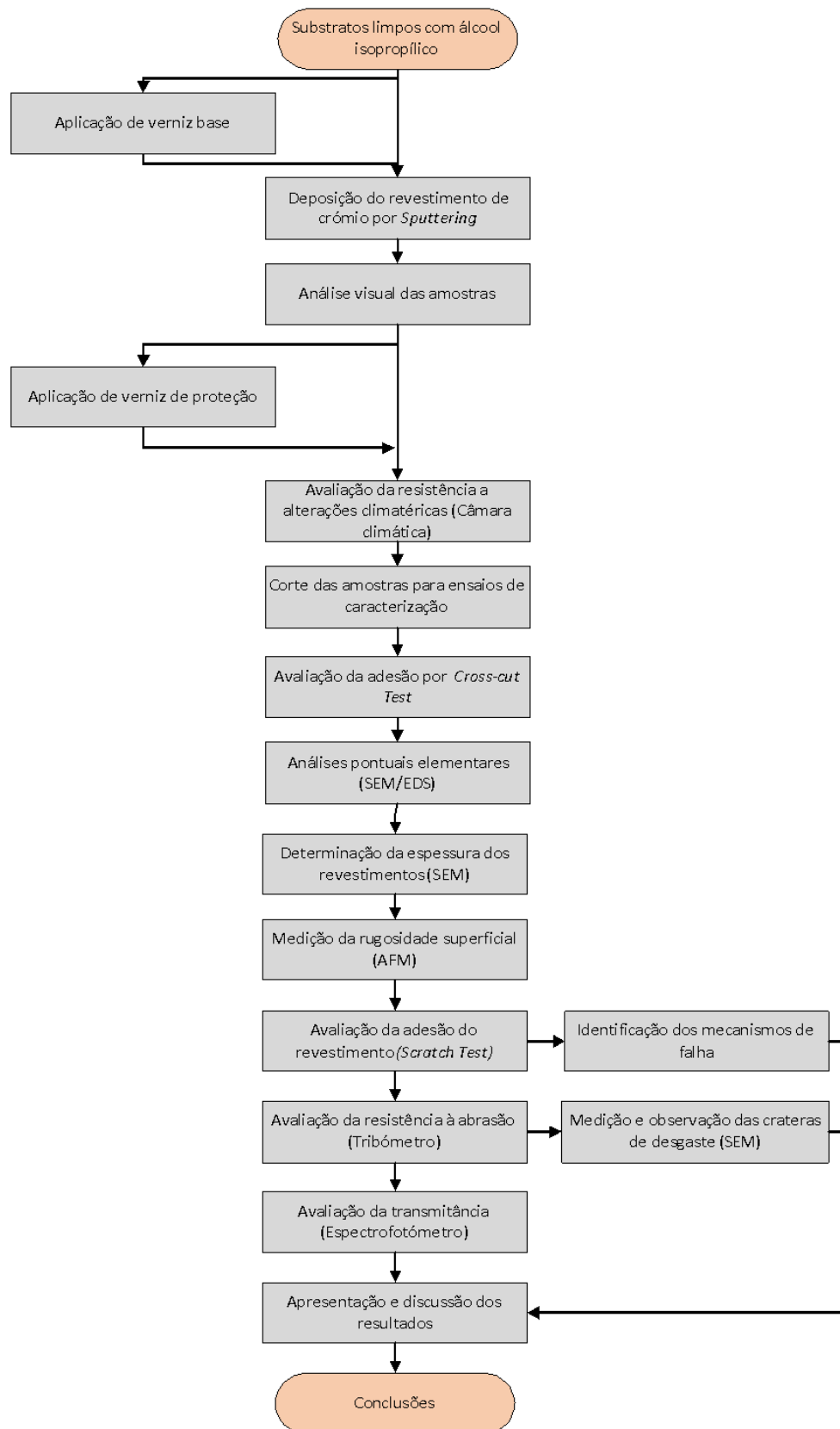


Figura 32: Fluxograma relativo ao lote de ensaios finais (EF).

4.3.3 Preparação das amostras

Com o intuito de efetuar os testes de caracterização dos revestimentos produzidos, foi necessário efetuar o corte das amostras, para que tivessem as dimensões admissíveis aos diferentes ensaios de caracterização.

Realizou-se a marcação das amostras na face oposta à revestida, de acordo com as dimensões previamente informadas pelos laboratórios, que são apresentadas na Tabela 25.

Tabela 25: Procedimentos de preparação das amostras.

Ensaio	Dimensões da amostra	Procedimento
EDS, SEM e AFM	10×10 [mm]	Efetuada com Azoto Líquido, sem necessidade de precisão ou margens limpas.
<i>Scratch-Test</i>	50×50 [mm]	Efetuada com serra de corte do Lab. de Materiais Compósitos do ISEP.
DRX (Difração de Raios – X)	10×10 [mm]	Efetuada com serra de corte do Lab. de Materiais Compósitos do ISEP.
Transmitância	25×12 [mm]	Efetuada corte grosseiro com a serra de corte do Lab. de Materiais Compósitos do ISEP e ajuste com serra de corte do Lab. de Metalografia do ISEP.
Tribómetro	27×24 [mm]	Efetuada corte grosseiro com a serra de corte do Lab. de Materiais Compósitos do ISEP e ajuste com serra de corte do Lab. de Metalografia do ISEP.

O corte mais grosseiro das peças foi efetuado com serra de disco sita no laboratório de materiais compósitos do ISEP.

A serra de corte do laboratório de metalografia é adequada para corte em peças poliméricas. A máquina *Minitom* da *Struers* funciona com um disco de corte diamantado com a dimensão 127×0,4×12,7 [mm], tem um pequeno tanque onde é inserida água e lubrificante para evitar o sobreaquecimento da amostra na zona de corte, os cortes foram efetuados a 300 rpm, e o equipamento é apresentado na Figura 33.

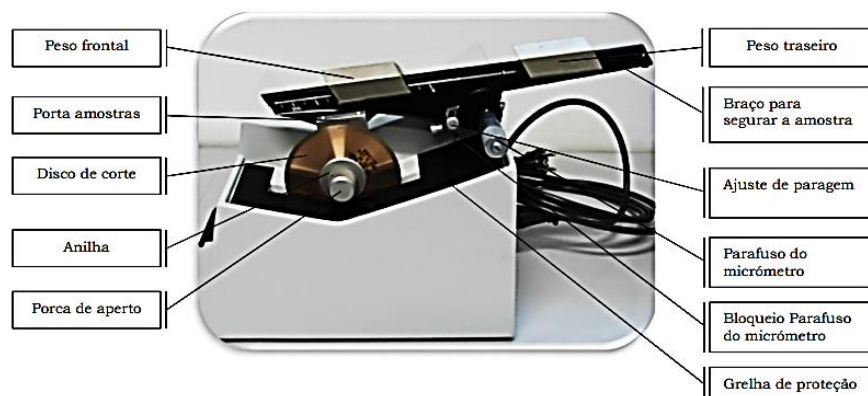


Figura 33: Máquina de corte *Minitom* devidamente legendada.

Nas amostras que necessitaram de corte com azoto líquido, procedeu-se da seguinte forma:

- Efetuou-se inicialmente uma pequena ranhura na amostra, estando a mesma presa com um torno e provocando a pequena marcação com uma serra. De seguida, a amostra foi limpa com uma pistola de pressão de ar;
- Colocou-se azoto líquido num recipiente onde se pudesse posteriormente efetuar a fratura. Com auxílio de dois alicates de pontas, segurou-se a amostra nas duas extremidades e colocou-se dentro do recipiente com azoto, esperou-se uns segundos e depois efetuou-se uma ligeira pressão em cada uma das extremidades, de forma a provocar uma fratura frágil e muito rápida, tal como visualizado na Figura 34:

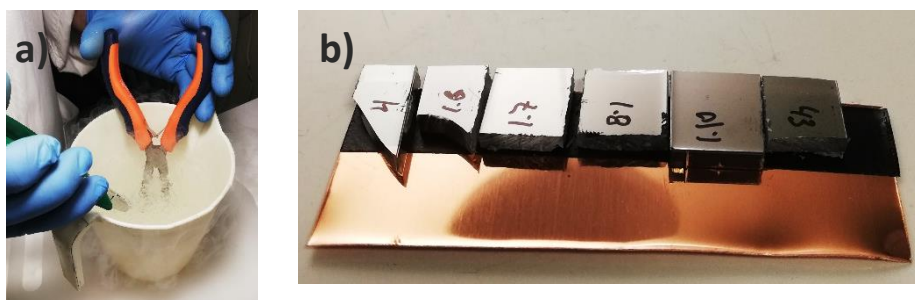


Figura 34: Procedimento de corte a) Corte com azoto líquido, b) Amostras após corte, em suporte para SEM.

4.3.4 Técnicas de caracterização

Para efetuar os ensaios descritos no capítulo Técnicas de caracterização de revestimentos, é importante conhecer os equipamentos que foram utilizados, assim como os parâmetros aplicados a cada um dos métodos. Estes, encontram-se brevemente descritos ao longo dos seguintes tópicos.




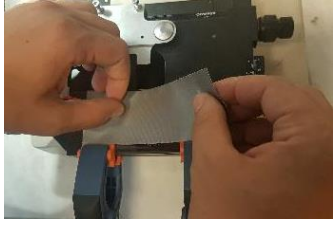
4.3.4.1 *Cross-cut Teste*


O teste apresentado foi realizado de acordo com a norma ISO 2409:2007(E) - *Paints and Varnishes - Cross-cut test* onde se utilizaram os seguintes materiais:

- Secção de uma fita cola com 50 mm de comprimento e 25 mm de largura com força adesiva entre 5 N e 10 N;
- X-ato com lâmina de espessura $0,43 \pm 0,03$ mm, onde se vai empregar um ângulo de corte de 20° a 30° ;
- Montagem com esquadro que permite segurar as amostras para garantir marcações paralelas e com espaçamentos de 2 mm.

Para uma melhor compreensão da execução do método, apresenta-se a Tabela 26.

Tabela 26: Procedimento para o teste de adesão *Cross-cut*.

Procedimento	Ilustração
1. Fixação da amostra na base, recorrendo a 2 grampos, de forma que os vértices fiquem paralelos ao esquadro e à guia de corte;	
2. Realização de 6 cortes, distanciados 2 mm entre si, utilizando o esquadro como guia de corte (a força a exercer deve ser suficiente para atingir o substrato);	
3. Rotação da amostra a 90° e efetuar segundo grupo de cortes, igualmente a 6 e 2 mm de distância, obtendo uma grelha, como se pode visualizar na imagem ao lado;	
4. Aplicação da fita cola sobre a grelha de corte, imprimir força na fita de forma a garantir um contacto eficaz entre a mesma e a superfície;	

Procedimento	Ilustração
5. Remover a fita cola a um ângulo de 60° e analisar o dano resultante na grelha de corte (Figura 11).	

4.3.4.2 *Microscopia eletrónica de varrimento (SEM)*

A espessura dos revestimentos foi medida com o auxílio de um microscópio eletrónico de varrimento ambiental de alta resolução. Este equipamento tem acoplado um sistema integrado de microanálise de raios-x que será descrito num tópico seguinte.

O equipamento para realização de SEM encontra-se no Centro de Materiais da Universidade do Porto, usualmente designado por CEMUP. É da marca FEI e o seu modelo é o Quanta 400FEG, pode visualizar-se o aspeto geral do mesmo na Figura 35.



Figura 35: Microscópio Eletrónico de Varrimento Ambiental.

O microscópio apresentado permite dois modos de imagem distintos, eletrões secundários (ES) e eletrões retrodifundidos (ER). É também importante referir que tem uma resolução de 1.2 nm. Para analisar as amostras em estudo, aplicaram-se os seguintes parâmetros:

- Distância de trabalho (WD) – entre 9 e 10 mm;
- Ampliação (mag) – 100 000 ×;
- Modo de imagem – Eletrões retrodifundidos;
- Energia para o feixe (HV) – 15 KeV;

4.3.4.3 *Microscopia de força atómica (AFM)*

A microscopia de força atómica foi empregue neste estudo de forma a poder medir e avaliar a rugosidade das superfícies revestidas. Para este fim, utilizou-se um equipamento da marca VEECO - *Multimode* que, por sua vez, está equipado com um

controlador Nanoscope IVA e *software* Nanoscope 6.13. O microscópio apresentado encontra-se no CEMUP e pode ser visualizado na Figura 36.

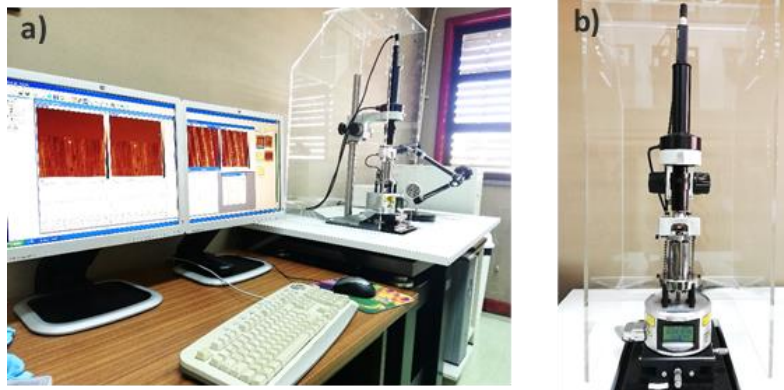


Figura 36: a) Estação de trabalho para AFM, situada no CEMUP e b) Microscópio de força atômica utilizado.

Este equipamento apresenta algumas características de elevada relevância, sendo as seguintes:

- Área de análise (plano xy): $120 \times 120 \mu\text{m}^2$;
- Deslocamento vertical máximo (em z): $6 \mu\text{m}$;
- Resolução: 16-bit;
- Raio de curvatura do indentador: inferior a 10 nm ;
- Modos de análise: Contacto, contacto intermitente e não-contacto.

A ponta de contacto utilizada na análise foi de *Silicon Nitride* (Ref. NP-20) com $K=0.32 \text{ N/m}$.

4.3.4.4 Espectroscopia de Raios-X (EDS)

O EDS é realizado através de um sistema integrado de microanálise por raios-X da marca EDAX e modelo Genesis XM4. Este sistema está acoplado ao SEM, descrito anteriormente.

4.3.4.5 Difração de Raios -X (DRX)

A caracterização estrutural do material em ensaio, nomeadamente substrato de PMMA e filme de Crómio, foi feita recorrendo à técnica de DRX, utilizando o difractómetro *Rigaku SmartLabSe* apresentado na Figura 37 e sito no Centro de Tecnologia Mecânica e Automação (TEMA) da Universidade de Aveiro.

Para realização do método apresentado foi necessário o corte de amostras com a dimensão de 100 mm máximo, de forma a ser possível a fixação ao suporte existente.



Figura 37: Difractómetro *Rigaku SmartLabSe* do TEMA da U.A.

As características técnicas do equipamento são as seguintes:

- Voltagem do equipamento: 40 kV;
- Corrente: 30 mA;
- Radiação: Cu $K\alpha$ – Fonte Cu e comprimento de onda de 1.5406 Å.

Os padrões foram recolhidos no intervalo de $10^\circ < 2\theta < 90^\circ$, com uma velocidade de varrimento de $12^\circ/\text{min}^{-1}$. Quanto aos ângulos de incidência, realizou-se a observação a 0.25° , 0.4° e 0.5° .

4.3.4.6 *Micro abrasão por esfera rotativa*

O ensaio de micro abrasão por esfera rotativa é utilizado para a realização de ensaios tribológicos, permitindo determinar o coeficiente de desgaste abrasivo numa configuração de esfera-plano.

O equipamento utilizado é o *TE66 Micro-scale Abrasion Tester* fabricado pela marca PLINT® e desenvolvido por I.M. Hutchings e K.L. Rutherford, investigadores do Departamento de Materiais e Metalurgia da Universidade de Cambridge.

O tribómetro apresentado na Figura 38 está instalado no Centro de Tribologia da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, designado por CETRIB.

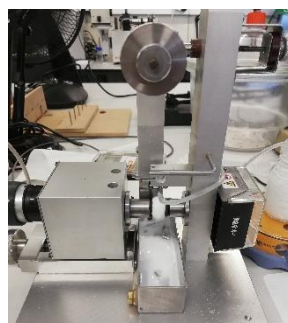


Figura 38: Tribómetro TE66 Micro-scale abrasion tester.

Para realizar este ensaio, as peças precisam de ter as dimensões de 27×24 [mm] de forma a poderem encaixar no suporte existente, e desta forma garantir a sua fixação.

Os parâmetros de processamento deste ensaio são os seguintes:

- Carga: 0.2 N;
- Velocidade: 80 rpm;
- Abrasivos: Alumina (Al_2O_3), Carboneto de Silício (SiC) e diamante 1-2 μm ;
- Nº de ciclos: 50, 100 e 200.

O desgaste efetuado pelo tribómetro é conseguido através de uma solução de água e pó abrasivo, onde a esfera é submetida a uma pressão pelo veio motor e gira solidariamente com o mesmo a uma velocidade pré-definida. Este movimento permite o arrastamento das partículas da solução para o contacto. Este contacto é denominado não-conforme.

A cratera resultante na amostra será posteriormente estudada, de forma a avaliar o desgaste e perceber a quantidade de material perdido por ciclo. Esta análise e observação será realizada com auxílio do SEM sito no CEMUP e apresentado anteriormente.

4.3.4.7 *Scratch-tests*

Para realização dos testes de *micro-scratch* utilizou-se um equipamento de indentação deslizante, da marca *CSM Instruments*, sito no Centro de Tecnologia Mecânica e Automação (TEMA), pertencente ao Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Aveiro.

Pode visualizar-se o equipamento na Figura 39. Tanto o seu aspeto geral, como o posicionamento do indentador quando se encontra em funcionamento. As amostras para este teste devem ter uma dimensão máxima de 5×5 [cm].

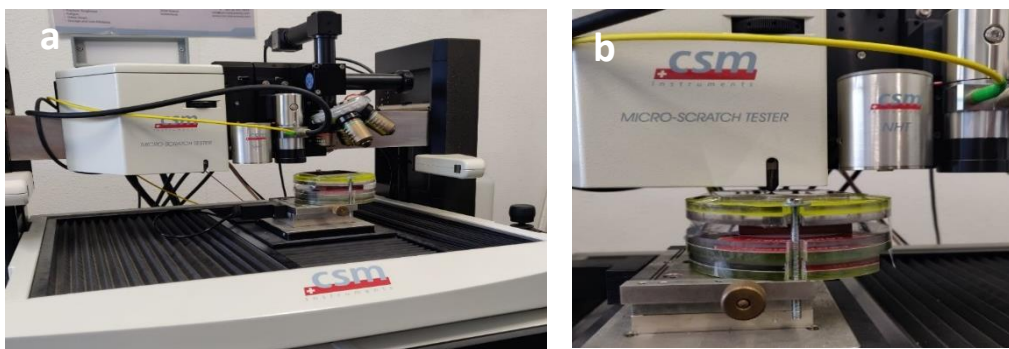


Figura 39: a) Aspeto geral do equipamento de *micro-scratch*; b) Indentador posicionado para realização do teste.

Para realização dos testes de adesão com o equipamento descrito, é necessária a inserção de alguns parâmetros de processamento. Os mesmos são apresentados de seguida:

- Tipo de indentador: Rockwell-I-119;
- Carga inicial: 0 N;
- Carga final: 10 N;
- Velocidade: 3 mm/min;
- Deslocamento: 10 mm.

4.3.4.8 Espectrofotometria

Para medir a transmitância e refletância, foram utilizados dois espectrofotómetros, dado que permitem obter medições distintas. O Shimadzu UV-3600 não permite realizar medições diretas, dado possuir esfera integradora. O Shimadzu UV-1200 não possui esfera integradora, pelo que apenas permite medidas diretas.

Ambos os equipamentos estão situados no Departamento de Física da Universidade de Aveiro e podem ser observados na Figura 40.



Figura 40: a) Espectroscópio Shimadzu - UV 3600. b) Espectroscópio Shimadzu - UV 2100.

Tal como referido, os equipamentos permitem obter medições diferentes, neste sentido, é apresentada a Tabela 27.

Tabela 27: Método de medida de transmitância e refletância.

Medida	Equipamento	Método
T-Total	a)	Direto
T-Direta	b)	Direto
T-Difusa	-	$T_{Difusa} = T_{Total} - T_{Direta}$
R-Difusa	a)	Direto
R-Total	a)	Direto
R-Direta	-	$R_{Direta} = R_{Total} - R_{Difusa}$

Para realizar as medições foram utilizados os seguintes parâmetros:

- Gama espectral: 350-800 nm;

- Passo (Resolução espectral): 0.5 nm;
- Condições: 22°C e pressão atmosférica.

4.3.4.9 Testes em câmara climática

O ensaio de resistência a alterações climáticas foi realizado numa câmara climática da marca Weiss Technik, modelo WK3-1500/70, que data de 2011 e se encontra no Instituto de Ciência e Inovação em Engenharia Mecânica e Engenharia Industrial (INEGI).

Este equipamento requer uma corrente nominal de 29 A e uma potência nominal de 13.8 kW. O ciclo empregue para realização dos ensaios foi o descrito na PV1200, apresentado no capítulo Testes em câmara climática, pertencente à Revisão Bibliográfica. Na Figura 41 pode visualizar-se o aspeto geral do equipamento descrito que possui dimensões internas de câmara de 950×1100×1475 [mm].



Figura 41: Câmara Climática presente no INEGI.

O equipamento apresentado permite ainda atingir uma temperatura máxima de 180°C e uma temperatura mínima de -70°C, aliado ao controlo da humidade dentro da câmara, sendo este outro parâmetro de elevado interesse.

RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO

5.1 Ensaios exploratórios (EE)

5.2 Ensaios preliminares (EP)

5.3 Ensaios Finais (EF)

5.4 Análise crítica dos resultados

5 RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO

5.1 Ensaios exploratórios (EE)

O lote de ensaios exploratórios apresentou a maior dimensão e diversidade de ensaios e alterações, perfazendo 52 sessões de deposição.

Os ensaios exploratórios foram realizados de uma forma sequencial e iterativa, cujo racional é descrito de seguida:

- Série de ensaios I – Amostras revestidas de ambos os lados e fixas nos suportes dos satélites a uma distância de 150 mm;

Esta série possibilitou a familiarização com o equipamento, com as diferentes fases de deposição e programação de receitas. Verificou-se que, derivado à rotação dos satélites, as amostras ficavam revestidas de ambos os lados (não era o pretendido) e optou-se por aplicar fita térmica Kapton num dos lados da peça. Esta medida foi adotada para os restantes ensaios, evitando desta forma a deposição nas duas faces.

- Série de ensaios II – Implementação do processo de limpeza por ultrassons derivado às contaminações do ambiente;

De forma a promover a adesão do revestimento aos substratos, realizou-se a limpeza por ultrassons de todas as peças antes do processo de deposição. Esta medida foi adotada porque se verificou a presença de variadas contaminações após o processo de injeção.

- Série de ensaios III – Alterações dos vários parâmetros de deposição (busca pela parametrização mais adequada à obtenção da peça pretendida);

Esta terceira série foi a mais longa, e foi também o foco deste lote de ensaios exploratórios.

Após alguns ciclos de deposição da série III, concluiu-se junto do fabricante da máquina que seria necessário efetuar uma alteração na receita, de forma a adicionar um passo de lavagem de 12 minutos após a etapa de plasma, de forma a eliminar todos e quaisquer contaminantes presentes na câmara, devido à utilização do equipamento também para evaporação, correndo o risco de existir alumínio na câmara.

Com o objetivo de definir um protocolo experimental de avaliação sequencial das propriedades dos filmes produzidos, passível de ser replicado em todos os substratos e apropriado para análise comparativa entre amostras (tendo em vista a otimização do

processo de *Sputtering* e a seleção da janela de processamento ideal), foram realizados alguns testes preliminares de caracterização. Estes ensaios exploratórios foram elaborados com o propósito de avaliar técnicas e *setup's* experimentais e identificar os parâmetros mais adequados para o desenvolvimento de plásticos injetados com um aspeto metalizado e com a possibilidade de retroiluminação.

Após a realização das 52 sessões de deposição e dos devidos testes de caracterização exploratórios, testes estes que foram realizados unicamente nas amostras mais promissoras, pôde concluir-se qual a parametrização adequada aos requisitos do produto.

5.1.1 Inspeção Visual ao lote de EE

A inspeção visual foi realizada em todas as peças dos ensaios, o que permitiu de antemão descartar algumas amostras por não apresentarem a melhor estética. Este aspeto é de facto muito importante na indústria automóvel, principalmente quando nos focamos em produtos para o exterior, não sendo permitido qualquer falha ou defeito no revestimento.

Com a realização desta inspeção foi possível verificar a influência dos parâmetros número de camadas de deposição, energia de deposição e pós processamento, onde se concluiu que:

- Quando se aplica um diferente número de camadas, de 4 a 12, é possível verificar a diminuição da cromagem, tornando a peça mais transparente e menos espelhada, permitindo que este fator possa ser importante, dependendo da coloração, transmitância e aplicação que o cliente pretende. Esta diferença pode ser visualizada na Figura 42.

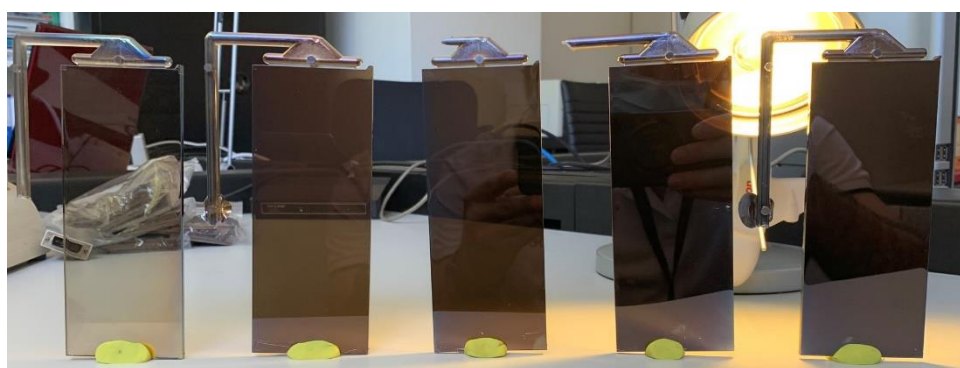


Figura 42: Imagem sequencial de coloração de 4 a 10 camadas da esquerda para a direita. Representação de EE2, EE47, EE46, EE45 e EE44.

- Foi possível concluir também que quando a potência de deposição aumenta, o aspeto metalizado torna-se mais brilhante e permite obter uma coloração mais homogénea. No entanto, quanto maior a potência de deposição, maior é o

número de arcos gerado dentro da câmara que, quando atinge um certo valor, despoleta um sinal que desliga automaticamente a fonte de potência, interrompendo o ciclo. Desta forma, deve definir-se um valor de potência intermédio, que permita obter peças boas esteticamente, mas que não atinja o número máximo de arcos.

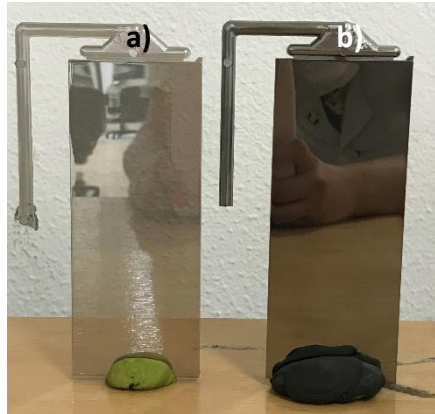


Figura 43: Peça obtida com Potência de deposição de 5 kW (a), e com Potência de deposição de 10 kW (b).

- O pós-processamento aplicado durante os ciclos de deposição era de hexametildisiloxano, verniz este adequado para fornecer ao revestimento proteção contra solicitações químicas, evitando por exemplo fenómenos de oxidação do revestimento e proteção contra radiação UV. Neste caso acontece que, quando o verniz é aplicado, a superfície das peças apresenta uma coloração azul nos bordos, fugindo ao requisito estético que deve apresentar um aspeto cromado. Após catalogação da existência da coloração referida, concluiu-se que correspondem a todas as sessões em que se aplicou pós-processamento (desde 350 a 1000 kJ), como se pode verificar na Figura 44. Desta forma, este parâmetro de deposição foi anulado por completo e deixou de ser aplicado o verniz.



Figura 44: Coloração azulada ao longo da aresta, peça de EE28.

5.1.2 Avaliação da adesão do lote de EE

Para avaliar a adesão do revestimento aos substratos de PC e PMMA, foram utilizados dois métodos muito objetivos que permitem estimar qualitativamente a adesão.

Teste de canetas Dyne

A tensão superficial do polímero está diretamente relacionada com a capacidade de adesão do revestimento ao substrato. Quanto maior for a energia da superfície ou tensão superficial do polímero, maior é a atração molecular, o que se traduz num aumento da adesão.

Para avaliar a tensão superficial das amostras de PC e PMMA, foram utilizadas canetas (norma ISO 8296), num conjunto de peças de PC e PMMA. As canetas estão disponíveis em vários níveis (desde 30 a 72 mN/m) e cada caneta apresenta apenas um nível.

O teste consiste em riscar a superfície da amostra com a caneta e se o filme não se separar em gotas após quatro segundos, significa que a tensão superficial é igual ou superior à marcada na caneta. A Tabela 28 mostra os resultados da avaliação da tensão superficial de diferentes amostras de PC e PMMA, antes do processo de *Sputtering*, onde ✓ representa a não separação do filme.

Tabela 28: Avaliação do nível de tensão superficial em amostras de PC e PMMA do lote de EE.

Amostra	32 mN/m	34 mN/m	36 mN/m	38 mN/m	40 mN/m	42 mN/m	44 mN/m
PMMA1	-	-	-	✓	✓	✓	✓
PMMA 2	-	-	-	✓	✓	✓	✓
PC 1	✓	✓	✓	✓	-	-	-
PC 2	✓	✓	✓	✓	-	-	-
PMMA 3	-	-	-	✓	✓	✓	✓
PMMA 4	-	-	-	✓	✓	✓	✓
PC 3	✓	✓	✓	✓	-	-	-
PC 4	✓	✓	✓	✓	-	-	-

Segundo a literatura, os valores médios para a tensão superficial no PC são 34 mN/m e no PMMA cerca de 41 mN/m. Os resultados na Tabela 28 mostram que os valores da tensão superficial para o PC e PMMA, neste caso experimental, são superiores aos valores médios, o que significa que a tensão superficial não afeta a adesão do crómio ao substrato.

Teste de cross-cut

O ensaio de *cross-cut* foi realizado em todas as amostras do lote, exceto as rejeitadas pela inspeção visual, dado que não cumpriam os requisitos primordiais.

Admitindo a informação retirada dos testes efetuados com as canetas de Dyne, poderia afirmar-se que não haveria problemas de adesão do revestimento ao substrato. No entanto, podem existir contaminações ou fraca compatibilidade entre o substrato e o revestimento. Desta forma, efetuou-se o teste *cross-cut*, abrangido pela norma ISO 2409 [73] e aplicado na indústria automóvel a peças revestidas, enquadrando-se no âmbito do trabalho. Alguns dos resultados obtidos podem ser visualizados na Figura 45.

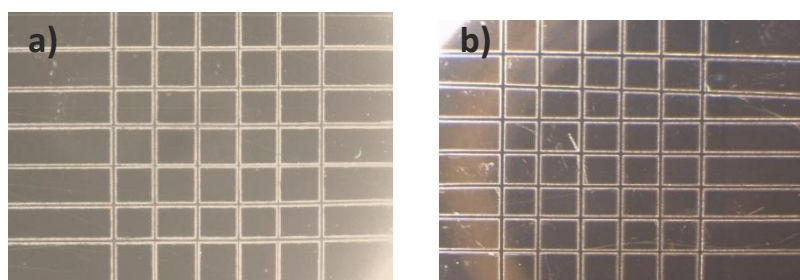


Figura 45: Resultados do teste de *cross-cut* a) Amostra de PC – EE26. b) Amostra de PMMA - EE42.

Quando se realizou o teste a um número alargado de amostras, concluiu-se que todas atingiam a classificação 0 (Zero), descrita no ponto 2.3.1 como 0% de “descamação” ou arrancamento do revestimento, comprovando a veracidade dos factos apurados no teste de canetas Dyne, que confirmam a boa adesão das peças em questão.

5.1.3 Influência do número de camadas na transmitância

Como forma de realizar esta análise, construiu-se um *setup* experimental igual ao da Figura 46, de modo a quantificar a transmitância possível de obter com os revestimentos desenvolvidos.

Avaliou-se a potência transmitida nas amostras com diferentes revestimentos. Para tal, utilizou-se um laser vermelho com um comprimento de onda de 638,2 nm e um *Powermeter* para avaliar a energia transmitida através das amostras.

Uma vez que a avaliação da potência transmitida é realizada apenas num único ponto, as amostras foram montadas num suporte que permite deslocar as mesmas ao longo do comprimento e largura. Desta forma, foram avaliados três pontos que permitem caracterizar o revestimento da placa.

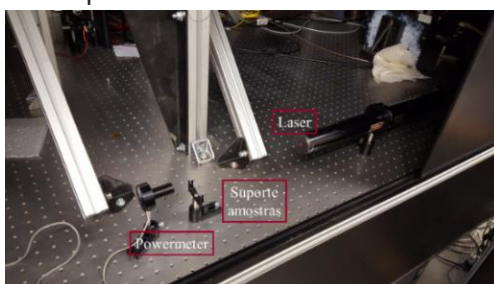


Figura 46. Setup experimental para medição da transmitância.

O teste de transmitância no lote de ensaios exploratórios foi realizado com um *setup* experimental, dada a falta de recursos na altura da realização dos referidos testes. No entanto, a transmitância é uma das propriedades de maior interesse, dada a aplicação final dos revestimentos que estão a ser estudados.

Assim, comparou-se a transmitância de amostras de PC da experiência EE45 e EE47 com 10 e 6 camadas, respetivamente, onde se obtiveram os resultados apresentados na Tabela 29.

Tabela 29. Avaliação da transmitância em amostras de PC.

Número de camadas de revestimento	Média das potências medidas [mW]	Desvio padrão das potências [mW]	% de transmitância
Sem deposição	5,75	0.055	100
6 camadas	2,77	0.057	48
10 camadas	0,62	0.082	11

Foram avaliadas três amostras sem revestimento, com seis repetições de deposição, EE47, e dez repetições, EE45.

Após a medição da potência transmitida (Tabela 29), assumiu-se que a transmitância da amostra sem revestimento é igual a 100%, pelo que foi possível obter a % de transmitância para as restantes amostras. De seguida, traçou-se o gráfico apresentado na Figura 47, onde se obteve uma correlação linear que permitiu concluir qual a transmitância aproximada para amostras com diferentes camadas.

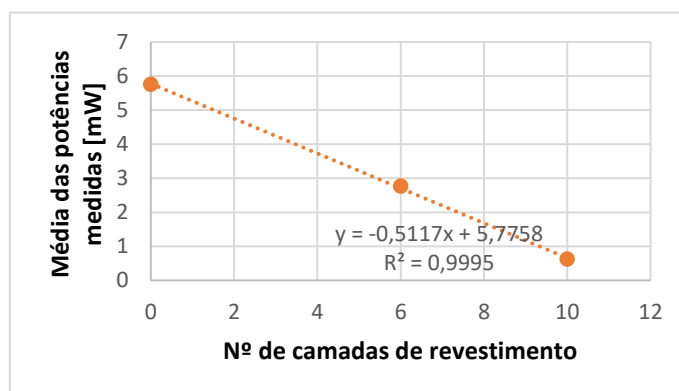


Figura 47: Correlação linear entre a média das potências medidas e o número de camadas de deposição.

Através da análise do gráfico de correlação apresentado, foi possível retirar as ilações apresentadas na Tabela 30.

Tabela 30: Correlação linear que permitiu concluir a % de transmitância de amostras não medidas.

Nº de camadas	Média das potências medidas [mW]	Transmitância [%]	Potência aproximada (correlação)[mW]	Transmitância aproximada (após correlação) [%]
0	5.75	100	5.77	100
4	-	-	3.73	64.8
6	2.77	48	2.71	47.1
8	-	-	1.68	29.3
10	0.62	11	0.66	11.6

Desta forma, conclui-se que quanto maior o número de camadas depositadas sobre o substrato, menor será a transmitância da peça final, tornando uma peça com 10 camadas de deposição muito difícil de se tornar numa peça ótica ou permitir a passagem de luz.

Dado que a medição com este *setup* será sempre aproximada, podendo afastar-se bastante do valor real, pretende-se que nos lotes de ensaios seguintes seja utilizado um espectrofotómetro para medição da transmitância.

5.1.4 Conclusões do lote de EE

Após a realização dos ciclos de deposição e testes de caracterização das peças desenvolvidas no lote de EE, foi averiguado então quais os parâmetros de deposição mais adequados para a peça em teste.

Tal como referido anteriormente, foi realizada uma inspeção visual a todas as amostras, por forma a se efetuar uma seleção para os seguintes ensaios. Os resultados foram categorizados da forma apresentada na Figura 48, e encontram-se descritos na

Tabela 31.

Legenda	
●	Sem dados
●	Rejeitado
●	Aceitável com defeito
●	Aceitável

Figura 48: Categorização da inspeção visual no lote de ensaios exploratórios.

Os valores que apresentam o item “-” indicam que não possui dados relativamente a esse parâmetro.

Tabela 31: Resultados dos ensaios realizados conjugados com a inspeção visual. A vermelho peças não aprovadas, amarelo aprovadas, mas com algum defeito, e a verde aprovadas sem defeito

Série de ensaios	Ref.	Pré-tratamento	Repetições				Pós-tratamento	Distância alvo-substrato	Resultados caracterização		
			Nº	Deposição		Lavagem			Energia	[mm]	Inspeção visual
		Potência		Energia	Dur.	Avaliação					
		[kJ]		[kW]	[kJ]	[min]	[kJ]				
I	EE1	140	8	11	1000	4	550	150	●		
	EE2	140	4	11	1000	3	-	150	●		
	EE3	140	8	11	1000	4	-	150	●		
	EE4	140	8	11	1000	4	650	150	●		
	EE5	140	4	11	1000	4	650	150	●		
II	EE6	140	4	11	1000	4	550	200	●		
	EE7	140	8	11	1000	4	550	200	●		
	EE8	140	8	11	1000	4	550	200	●		
	EE9	140	12	11	1000	4	550	200	●		
	EE10	140	8	11	1000	4	550	200	●		
	EE11	140	8	11	1000	4	-	200	●		
III	EE12	140	10	11	1000	4	-	200	●		
	EE13	-	10	11	1000	4	-	200	●		
	EE14	140	10	11	1000	4	350	200	●		
	EE15	140	10	11	1500	6	550	200	●		
	EE16	140	8	5	1500	6	550	200	●		
	EE17	140	10	5	1500	6	550	200	●		
	EE18	140	10	5	1500	6	550	170	●		
	EE19	1000	-	-	-	-	-	-	170	●	
	EE20	500	-	-	-	-	-	-	170	●	
	EE21	140	-	-	-	-	-	1000	170	●	
	EE22	140	-	-	-	-	-	550	170	●	
	EE23	140	-	-	-	-	-	350	170	●	
	EE24	140	10	5	1500	1	550	170	●		
	EE25	500	10	6	1500	2	550	170	●		
	EE26	500	10	6	1500	2	-	170	●		
	EE27	-	10	6	1500	2	550	170	●		
	EE28	500	12	6	1500	2	550	170	●		
	EE29	500	8	6	1500	2	550	170	●		
	EE30	500	6	6	1500	2	550	170	●		
	EE31	1000	10	6	1500	2	550	170	●		
	EE32	2000	10	6	1500	2	550	170	●		
	EE33	1000	10	6	1500	2	550	170	●		
	EE34	1000	10	6	1500	2	550	170	●		
	EE35	1000	10	6	1500	2	1000	170	●		
	EE36	1000	6	6	1500	2	1000	170	●		
	EE37	1000	8	6	1500	2	1000	170	●		
	EE38	1000	10	6	1500	2	1000	170	●		
	EE39	1000	6	6	1500	2	1000	170	●		
	EE40	1000	8	6	1500	2	1000	170	●		
	EE41	500	8	6	1500	2	-	170	●		
	EE42	500	8	6	1500	2	-	170	●		
	EE43	1000	8	6	1500	2	-	170	●		
EE44	500	12	6	1500	2	-	170	●			
EE45	500	10	6	1500	2	-	170	●			
EE46	500	8	6	1500	2	-	170	●			
EE47	500	6	6	1500	2	-	170	●			
EE48	500	8	6	1500	2	-	170	●			
EE49	500	8	6	1500	2	-	170	●			
EE50	500	8	6	1500	2	-	170	●			
EE51	500	8	6	1500	2	-	170	●			
EE52	500	8	6	1500	2	-	170	●			

De acordo com os resultados apresentados na

Tabela 31, de 52, apenas 17 peças seguiram para os ensaios mais complexos. Os resultados da sua caracterização encontram-se apresentados na Figura 49.

Série de ensaios	Ref.	Resultados caracterização			
		Inspeção visual		Adesão (<i>cross-cut</i>)	Transmitância (%)
		Avaliação	Intensidade da cor (nº de camadas)		
I	EE2	●		●	65%
	EE3	●		●	29%
II	EE11	●		●	65%
III	EE12	●		●	11%
	EE26	●		●	11%
	EE41	●		●	29%
	EE42	●		●	29%
	EE43	●		●	29%
	EE44	●		●	0%
	EE45	●		●	11%
	EE46	●		●	29%
	EE47	●		●	48%
	EE48	●		●	29%
	EE49	●		●	29%
	EE50	●		●	29%
	EE51	●		●	29%
	EE52	●		●	29%

Figura 49: Caracterização das amostras do lote de EE selecionadas.

Após análise dos resultados obtidos, admitiu-se como parâmetros adequados ao processo de deposição os seguintes valores:

- Distância alvo-substrato: 170 mm;
- Energia: 1500 kJ;
- Potência: 6 kW;
- Energia de Pré-tratamento: 500 kJ;
- Energia de Pós-tratamento: Não é adequado;
- Nº de camadas: Depende da aplicação final, no entanto, deve oscilar entre as 6, 8 e 10.

5.2 Ensaios preliminares (EP)

O lote de ensaios preliminares teve como foco relacionar o número de camadas de deposição com a espessura de revestimento e a transmitância obtida. Foi estabelecido também o objetivo de apurar a rugosidade superficial do revestimento e a sua adesão através de *Scratch-test*. Realizou-se igualmente uma análise elementar do

revestimento, de forma a apurar se poderiam existir contaminações no revestimento. Por fim, efetuou-se uma análise da estrutura do revestimento por DRX.

Este segundo lote foi avaliado unicamente em relação a substratos de PMMA, dado que as características analisadas são independentes do substrato utilizado e, como já se verificou anteriormente, a adesão é idêntica no PMMA e no PC.

Elaborou-se a Tabela 32 para verificar de forma visual os ensaios que serão realizados nas amostras do lote de ensaios preliminares.

Tabela 32: Resumo de ensaios realizados às amostras do lote de EP.

Referência	Nº de camadas	Cross-cut	EDS	SEM	AFM	Scratch-test	DRX	Transmitância
EP0	0	-	-	-	✓	-	-	-
EP4	4	✓	-	✓	✓	✓	-	✓
EP6	6	-	✓	✓	✓	✓	-	✓
EP8	8	-	-	✓	✓	✓	-	✓
EP10	10	✓	-	✓	✓	✓	✓	✓

Como se pode verificar pela Tabela 32 serão analisadas amostras com o substrato não revestido e, posteriormente, com quatro, seis, oito e dez camadas de deposição. É importante referir que nem todas as amostras passaram pelo conjunto completo de testes, dado os seguintes factos:

- O teste de *cross-cut* foi realizado apenas nas amostras EP4 e EP10, dado que, sendo distintas, permitem verificar a adesão do revestimento.
- No caso do ensaio EDS, foi realizado apenas numa amostra, sendo que a função do teste, neste caso, é averiguar se existem contaminações durante o processo de deposição, dado estarmos perante uma máquina híbrida de evaporação e *Sputtering*.
- Quanto ao ensaio SEM, que permite obter a espessura de revestimento, só não foi realizado em peças de EP0, dado não ter sido revestida.
- Quanto à DRX, o objetivo seria analisar todas as peças, iniciando por EP10, que possui um maior número de camadas de crómio. No entanto, dado o limite de deteção do difractómetro e a espessura nanométrica do revestimento, foi possível apenas detetar o substrato de PMMA, tendo sido constatada a ausência de picos de crómio, pelo que apenas se realizou este ensaio em EP10, verificando-se que este método não seria adequado para os revestimentos em análise.

5.2.1 Avaliação da adesão por *Cross-cut test*

De forma a avaliar a adesão do revestimento de Cr ao substrato de PMMA, realizou-se o teste de *Cross-cut* segundo a norma ISO 2409:2007 (E) - *Paints and Varnishes*. O teste foi efetuado em EP4 e EP10, dada a diferenciação do número de camadas que permite tirar ilações sobre a adesão do revestimento nas restantes amostras com números intermédios de camadas.

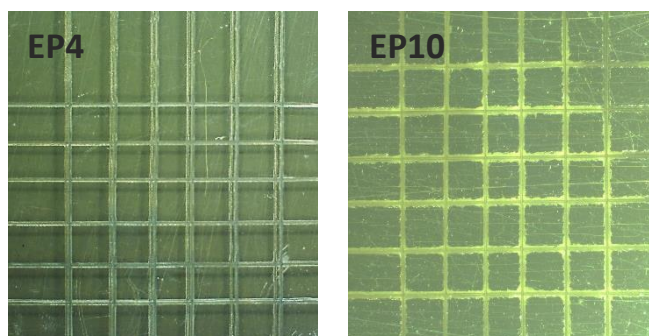


Figura 50: Imagem ótica da superfície de *cross-cut* em EP4 e EP10.

Pode verificar-se pela observação da Figura 50 que a adesão entre EP4 e EP10 apresenta ligeiras diferenças. Conclui-se que em EP4 não ocorre qualquer levantamento do filme, atingindo uma classificação zero, segundo a norma descrita em 2.3.1. No caso de EP10, verifica-se alguma fragmentação junto à matriz que permite classificar estas amostras com 2, admitindo uma percentagem de descamação inferior a 15%.

Posto isto, pode deduzir-se que a adesão do revestimento apresenta uma diminuição, ainda que praticamente residual, consoante o aumento de camadas, sendo que, de EP4 a EP10 se verificou uma percentagem de descamação de 15%. No entanto, acredita-se que esta adesão continue a manter-se num bom patamar, e que o uso de uma resina de base possa solucionar este problema.

O teste de *cross-cut* será repetido novamente no lote de EF, de forma a verificar se a aplicação de base promove de facto a adesão do revestimento.

5.2.2 Análises pontuais elementares por SEM (EDS) ao lote de EP

O caso em estudo é referente a *Sputtering* por crómio com substratos de PMMA. No entanto, o equipamento de deposição efetua também PVD – evaporação de alumínio em substratos de ABS. De forma a analisar a possibilidade de existirem contaminações entre os diferentes processos executados no equipamento, foi realizada uma análise de EDS, onde se obteve o espectro apresentado na Figura 51.

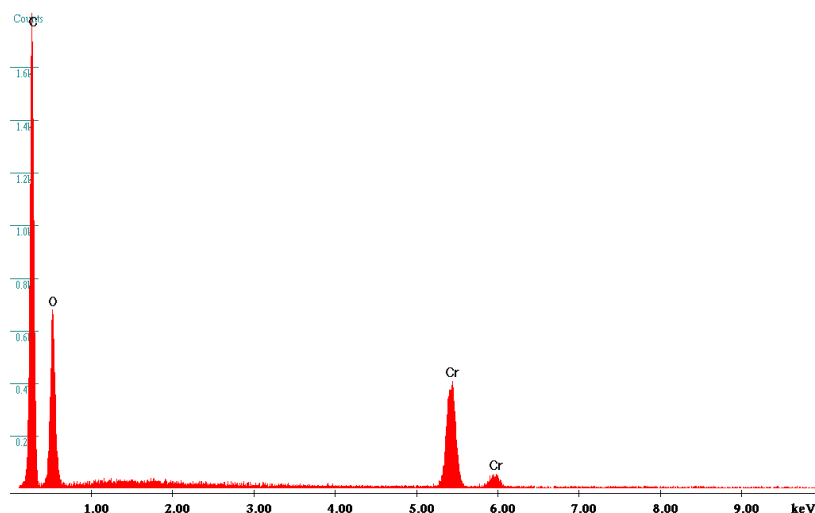


Figura 51: Espectro obtido por SEM da amostra EP6.

Pode observar-se no espectro da Figura 51 que não existe qualquer contaminação no revestimento de qualquer uma das amostras de EP6, isto é, nas peças revestidas com crómio observa-se unicamente o pico equivalente de crómio, oxigénio e carbono, os dois últimos provenientes do polímero.

É importante referir que a análise foi executada em EP6 porque correspondeu ao ciclo executado após limpeza, e depois do ciclo de evaporação, isto é, estas amostras seriam as que apresentavam maior probabilidade de conter contaminações no revestimento.

Esta análise permite concluir que a limpeza e alto vácuo do equipamento estão a ser executados com sucesso, evitando contaminações entre os dois processos realizados no equipamento, por vezes no mesmo dia.

5.2.3 *Medição da espessura de revestimento ao lote de EP*

A medição da espessura de revestimento realizou-se num microscópio eletrónico de varrimento, apresentado anteriormente.

Para a amostra possuir as dimensões permitidas pelo microscópio, foi necessário provocar uma fratura frágil, com auxílio do azoto líquido, dado que permite um corte limpo e evita a fragmentação do revestimento.

Durante o procedimento de medição da espessura do revestimento, verificou-se que quando a energia do feixe é superior a 3 kV, o polímero sofre uma reorganização, visualizando-se claramente a mobilidade molecular associada à deformação. Neste caso, dado a escala de medição (nanómetros), é necessária uma energia de feixe de 15 kV. Este valor é muito elevado para o polímero apresentado e denota-se a formação de bolhas quando se centra o feixe no polímero. O mesmo adquire mobilidade, tornando difícil a tarefa de efetuar medições, porque o mesmo sofreu alterações plásticas, muito rápidas e drásticas.

A forma de solucionar o problema verificado foi diminuir a energia do feixe até aos 7 kV. No entanto, verifica-se que ocorre uma ligeira flexão do polímero com o revestimento. Contudo, esta energia não degrada a estrutura do polímero, nem altera a topografia da amostra.

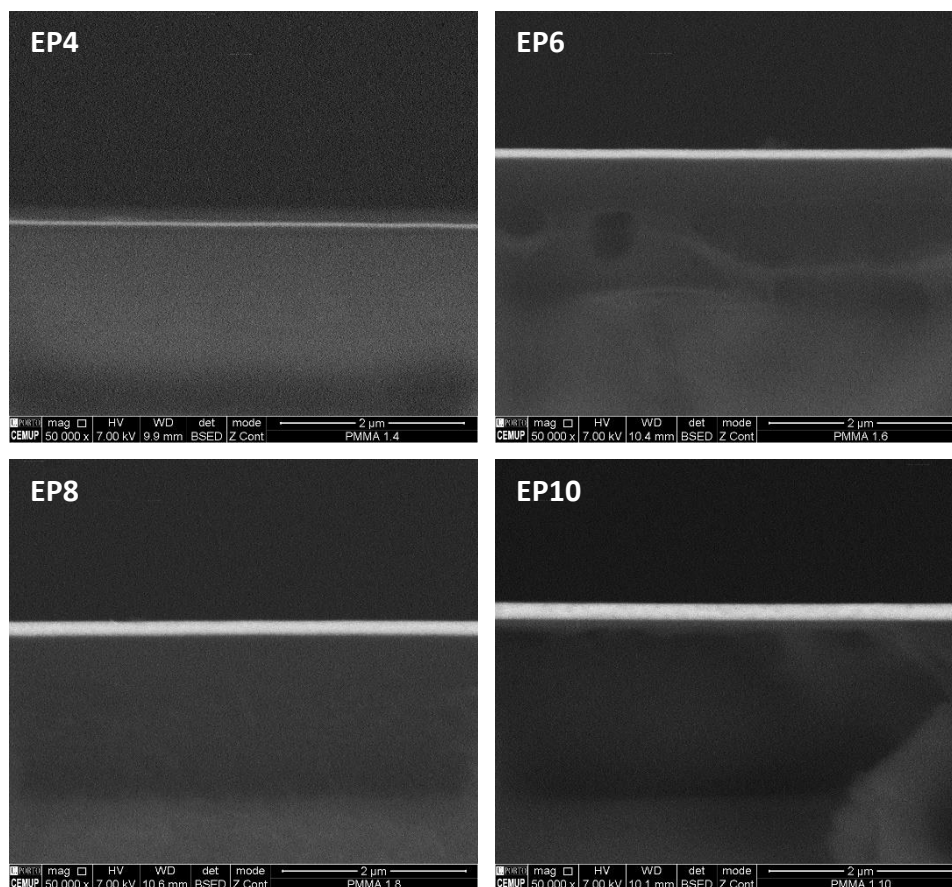


Figura 52: Vista em corte dos filmes obtidos com 4 camadas de deposição, 6, 8 e 10 camadas, imagem obtida por SEM.

Na Figura 52 pode verificar-se que, independentemente do número de camadas depositadas, a espessura apresenta-se regular e uniforme ao longo da superfície da peça. É notório o aumento de espessura nas quatro imagens apresentadas acima, desde o ensaio EP4 até EP10. É de referir que a zona correspondente ao revestimento é a zona central das imagens com uma linha branca. Pode visualizar-se também, especialmente em EP6, a formação de bolhas correspondente à mobilidade molecular que se verifica com o substrato de PMMA, tal como referido anteriormente.

De acordo com as imagens obtidas por SEM e apresentadas na Figura 52, pôde, de seguida, efetuar-se uma medição da espessura realizada no momento da análise, de forma quantitativa com auxílio do *software*. Observa-se a medição da espessura de dois exemplos de EP4 e EP10 na Figura 53.

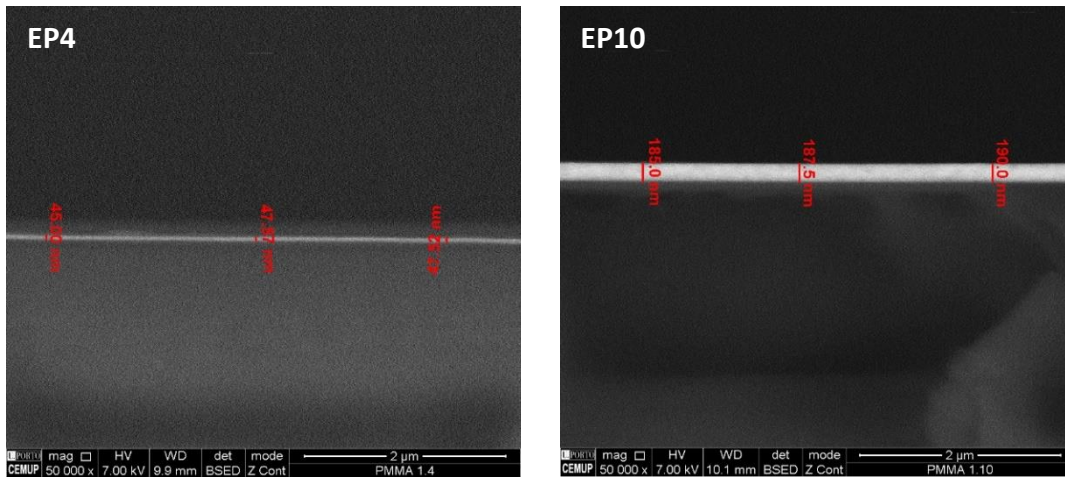


Figura 53: Vista em corte dos filmes de EP4 e EP10, onde é possível observar a espessura dos revestimentos.

Com as análises realizadas, obtiveram-se os valores médios de espessura apresentados no gráfico ilustrado na Figura 54.

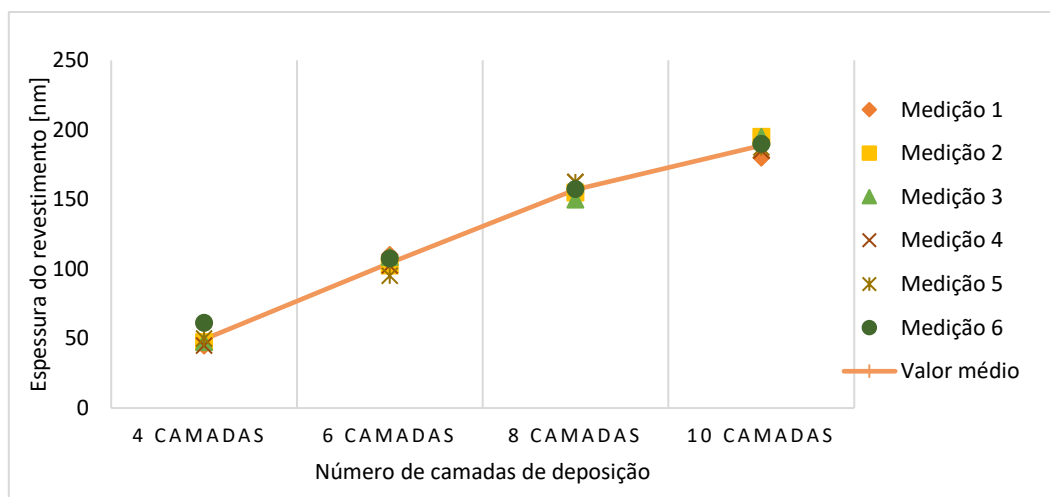


Figura 54: Gráfico de dispersão que relaciona os valores de espessura do revestimento em função do número de camadas [nm].

Pelo gráfico, identifica-se um crescimento aproximadamente linear entre as diferentes deposições. No entanto, verifica-se que com 10 camadas, relativamente a 8, o crescimento é menos acentuado. Todavia, o seu delta relativamente aos restantes não apresenta discrepância elevada. Pôde concluir-se, por interpolação, que:

- 4 Camadas → Espessura Real: 49 nm;
- 5 Camadas → Espessura por interpolação: 76.5 nm;
- 6 Camadas → Espessura Real: 104 nm;
- 7 Camadas → Espessura por interpolação: 131.5 nm;
- 8 Camadas → Espessura Real: 157 nm;

- 9 Camadas → Espessura: Dada a mudança de declive apresentada no gráfico da Figura 54, entre a medição de espessura de 8 e 10 camadas, não será possível realizar a interpolação de forma a obter o valor de 9 camadas, sendo que, o valor obtido estaria sujeito a um grande erro. No entanto, o tópico da espessura será abordado novamente nos ensaios finais.
- 10 Camadas → Espessura Real: 189 nm.

Durante o processo de deposição, verificou-se que quando se produzia o revestimento com 10 camadas, na última camada se dava o sobreaquecimento do alvo de crómio, o que leva a que o processo seja interrompido de forma automática pelo equipamento. Acredita-se que este facto venha a resultar numa espessura final que não segue o padrão inicialmente detetado para um menor número de camadas, como se pode verificar na Figura 54, apresentada anteriormente.

5.2.4 Medição da rugosidade superficial do lote de EP

Para medição da rugosidade superficial, tirou-se partido do microscópio de força atómica, apresentado anteriormente. De forma a obter uma amostra com as dimensões pretendidas e suportáveis pelo microscópio, foi efetuada uma fratura simples, com auxílio de dois alicates. Foi possível proceder desta forma arcaica, dado que as margens da amostra não eram relevantes para análise da rugosidade do revestimento.

Quando se procedeu à utilização do equipamento com amostras EPO, verificou-se que a ponta de contacto ficou carregada eletricamente, o que dificultou muito a leitura, verificando-se uma ligeira inclinação e afastamento da ponta em relação ao substrato. No entanto, este percalço foi ultrapassado pelo técnico do CEMUP, que alterou alguns parâmetros de medição, permitindo que a leitura efetuada estivesse sujeita ao menor erro possível.

No caso das amostras revestidas o facto apresentado no parágrafo anterior não se verificou, facilitando o processo de leitura e obtenção de resultados.

Elaborou-se o diagrama apresentado na Figura 55 com alguns dos resultados elucidativos dos ensaios desenvolvidos.

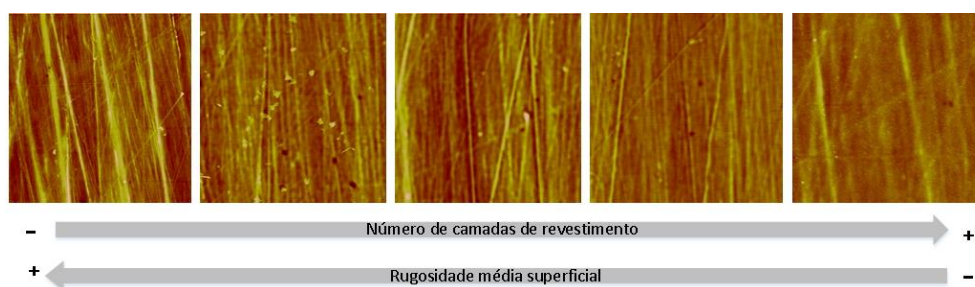


Figura 55: Diagrama de rugosidades do lote de EP.

De forma visual, na Figura 55 pode verificar-se que, quanto maior for o número de camadas de deposição, menor será a rugosidade superficial da amostra.

O facto apurado parte do princípio de que as peças após injeção, ou qualquer outro processo de fabrico, apresentam riscos, ou pequenas crateras que afetam diretamente a rugosidade superficial da amostra.

Aquando da deposição de diferentes camadas de revestimento, as crateras existentes começam a ser preenchidas e, desta forma, verifica-se uma uniformização da superfície que se reflete numa diminuição da rugosidade superficial, sendo que o distanciamento entre picos e vales é menor, obtendo uma superfície mais homogênea.

De uma forma quantitativa, são apresentados os valores médios de R_a , R_t e R_q para as amostras testadas.

Tabela 33: Médias das medições efetuadas de rugosidade, onde se obteve valores de R_a , R_t e R_q .

Referência	R_a (nm)	Desvio padrão R_a (nm)	R_t (nm)	Desvio padrão R_t (nm)	R_q (nm)	Desvio padrão R_q [nm]
EP0	5.77	0.032	100	0.043	6.72	0.036
EP4	4.39	0.040	117	0.050	5.28	0.029
EP6	3.46	0.035	72	0.031	6.84	0.043
EP8	3.07	0.042	140	0.036	4.45	0.032
EP10	3.03	0.031	108	0.025	5.41	0.038

Tal como se pode verificar na Tabela 33, o valor médio de R_a sofre um decréscimo consoante o aumento de camadas de deposição. No entanto, este facto não apresenta uma progressão linear, tal como se pode verificar pelos valores apresentados.

No caso de R_t , não é possível retirar qualquer ilação ou comparação relativamente à rugosidade vs. nº de camadas. Este parâmetro de medição engloba a área em análise que é pequena, o que pode distorcer os resultados. R_t é relativo à distância entre o pico mais alto e o vale mais profundo o que não permite comparar os valores globais de rugosidade, porque, apesar da rugosidade global ser menor a amostra pode possuir um pico bastante alto e um vale profundo, que afete diretamente R_t .

Quanto aos valores de R_q , relativo ao desvio padrão do perfil de rugosidades, denota-se uma tendência decrescente nos desvios ocorridos no perfil de rugosidades.

A aplicação do revestimento por PVD acontece de forma homogênea em toda a superfície, mantendo o nível de rugosidade das amostras constante [96]. Contudo, a ideia apresentada não é de todo correta, apesar de parecer bastante lógica. Denota-se nos resultados obtidos por AFM que ocorre uma deposição preferencial nos vales em detrimento dos picos, como se pode comprovar comparando a Figura 56 e a Figura 57.

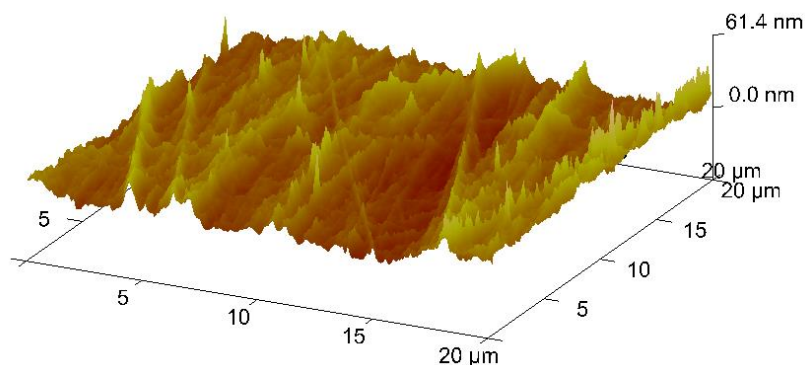


Figura 56: Representação tridimensional de EP0 efetuada por AFM numa área de 20×20 [μm].

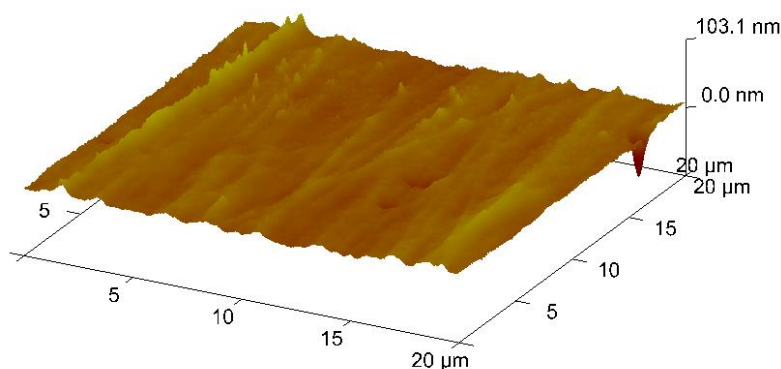


Figura 57: Representação tridimensional de EP10 efetuada por AFM numa área de 20×20[μm].

Como se pode observar na Figura 56 e na Figura 57, em termos comparativos, verifica-se que, de facto, a amostra EP10 apresenta uma rugosidade superficial substancialmente menor, assim como um menor número de vales e picos. Acredita-se que a deposição do revestimento de Cr favoreça a uniformização da superfície.

5.2.5 Avaliação da adesão do revestimento por Scratch-test ao lote de EP

De forma a avaliar a adesão do revestimento com um equipamento certificado, tirou-se partido do *Scratch-test* sito na Universidade de Aveiro. Este método permitiu obter microscopicamente as imagens que se podem observar na Figura 58.

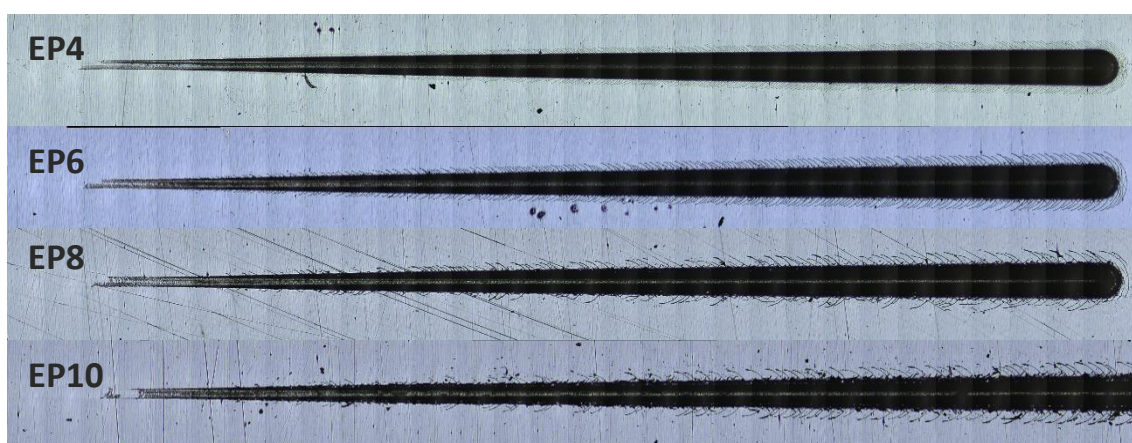
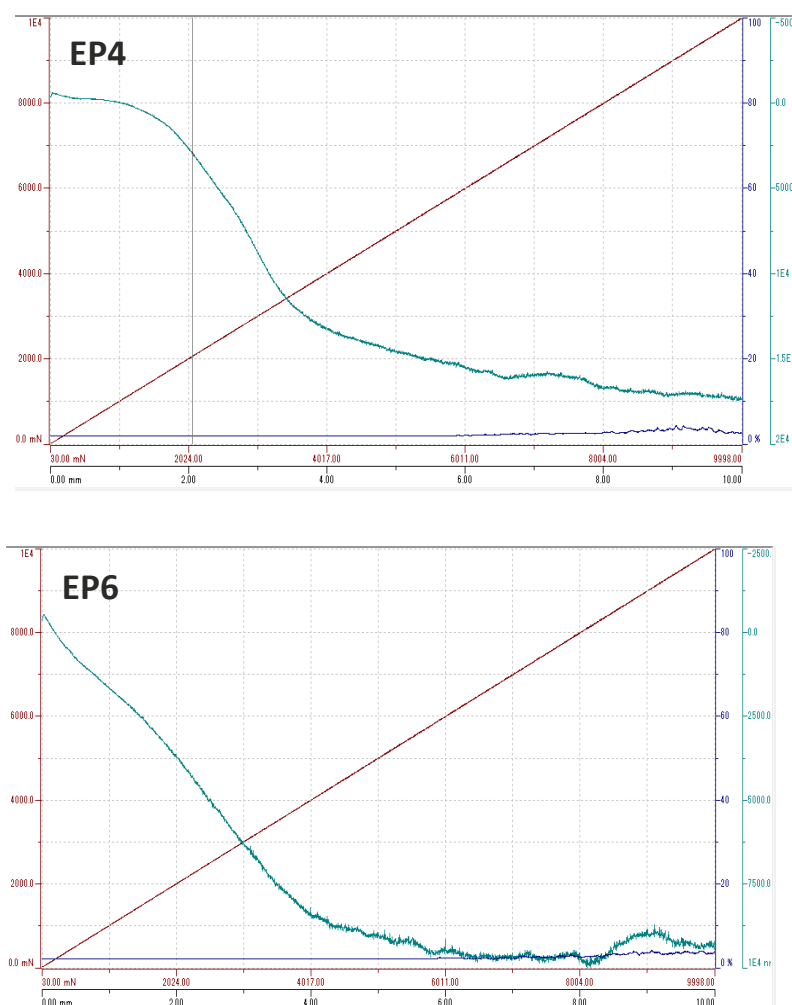


Figura 58: Imagem obtida com o microscópio ótico alocado ao equipamento de *Scratch-test*.

Como se pode observar pelos sulcos evidentes na Figura 58, sequencialmente de EP4 a EP10, aumentando o número de camadas de deposição e mantendo constantes os parâmetros de processamento a nível do teste de *Scratch*, é possível verificar o aumento gradual da fragmentação do revestimento, tornando-se mais evidente em EP10. No entanto, é notório que esta rotura ocorre em todas as amostras.

De forma a caracterizar as fraturas ocorridas no revestimento e compreender a natureza das falhas apresentadas, será analisado o gráfico (Figura 59) correspondente a cada um dos ensaios realizados e interligando essa informação, nomeadamente, os níveis de emissão acústica com as crateras evidentes na Figura 58. Pode indagar-se o tipo de falha ocorrido e categorizá-lo de acordo com o atlas presente na norma BS EN 1071-3:2005 [87].



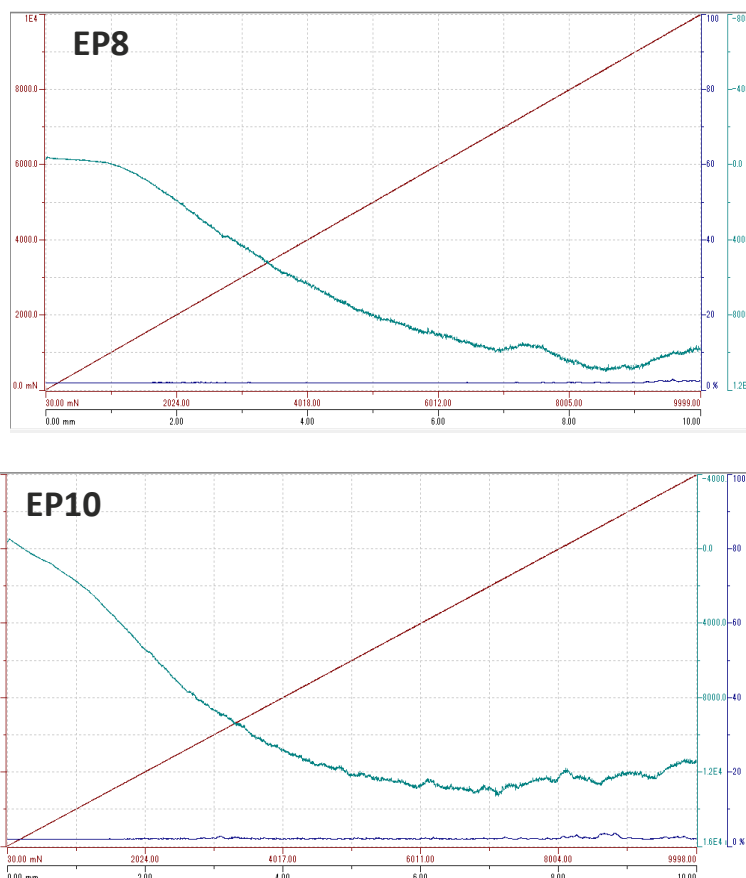


Figura 59: Gráficos de emissão acústica e força dos ensaios de Scratch test.

Analisando a Figura 59, e levando em conta que a curva vermelha representa a força normal, a azul a emissão acústica e a verde a profundidade de penetração. Prestando especial atenção à curva de emissão acústica (azul), pode caracterizar-se o início da falha pelo primeiro pico emitido pela mesma. Conjugando o diagnóstico dos gráficos com as imagens obtidas microscopicamente e apresentadas na Figura 58, é possível determinar F_{c1} , a carga crítica coesiva para cada uma das amostras.

Tabela 34: Carga crítica (F_{c1}) e início da falha (mm).

Referência	Fc (N)	Desvio padrão Fc (N)	mm até origem	Desvio padrão mm até origem
EP4	6.2	0.020	5.8	0.038
EP6	6	0.053	5.8	0.045
EP8	2	0.036	1.8	0.029
EP10	2	0.032	1.5	0.046

Como se pode observar pela Tabela 34, o início da falha ocorre em momentos distintos nas diferentes amostras analisadas. Depreende-se que no sentido de EP4 a EP10 a falha inicia-se a uma menor força, o que permite supor que a adesão possa diminuir com o aumento do número de camadas.

Quando se compara os resultados obtidos com o atlas apresentado na norma BS EN 1071-3:2005, conclui-se que as falhas ocorridas foram do tipo a), definido como fissuração por deformação de proa. Estas fissuras apresentam uma geometria que acompanha a acumulação de material na frente do indentador, formando trajetórias semicirculares paralelas à superfície de contacto da ponta, tal como se pode verificar na Figura 58.

Estas falhas são originadas pela deformação do substrato por ação do indentador, que impõe tensões de tração no interior do revestimento, sendo pressionado pelo indentador aquando do avanço do mesmo. Enquanto não se verifica um levantamento do revestimento a partir do substrato, pode assumir-se como uma falha coesiva.

5.2.6 Análise da estrutura dos revestimentos por DRX ao lote de EP

Efetuaram-se testes de difração de raios - X ao revestimento de crómio com 10 camadas nas amostras EP10. O objetivo seria determinar as fases do revestimento desenvolvido. Contudo, após testar EP10, amostra em estudo que possui a maior espessura de revestimento (aproximadamente 190 nm), percebeu-se que esta análise não seria fácil de efetuar.

Os padrões foram recolhidos no intervalo de $10^\circ < 2\theta < 90^\circ$, com uma velocidade de varrimento de $12^\circ \text{ min}^{-1}$, tendo efetuado a medição com diferentes ângulos de incidência, nomeadamente 0.25° , 0.4° , 0.5° . Utilizou-se ângulos rasantes para que o volume de análise seja apenas o revestimento, que como demonstrado acima é muito fino.

A Figura 60 representa os três padrões de difração obtidos em EP10, com substrato de PMMA e revestimento de Crómio. Pode observar-se também nas linhas verticais a preto os picos característicos do PMMA e a amarelo os picos característicos do crómio.

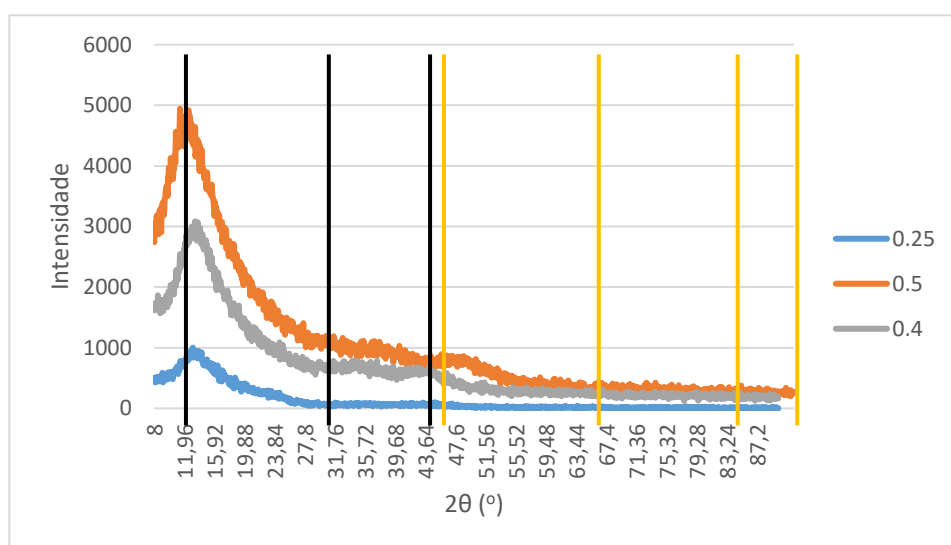


Figura 60: Padrão de difração obtido pela análise a EP10, com 2θ para 0,25; 0,4; 0,5.

Os padrões de difração apresentados na Figura 60, conciliados com os picos característicos do substrato (Preto) + revestimento (Amarelo), representados nas linhas verticais, revelam que apenas foi possível detetar o substrato de PMMA.

De facto, a ausência de picos associados aos planos cristalográficos do crómio, evidencia que não foi possível através desta técnica detetar a presença do filme, dada a sua espessura nanométrica (190 nm) ser inferior ao limite de deteção do difratómetro.

Para uma comparação mais adequada, dada a variação dos ângulos de incidência, devem normalizar-se os padrões obtidos, dividindo todos os valores de intensidade pelo máximo de cada série. Pode observar-se claramente na Figura 61 que apenas se observa o padrão de difração de PMMA.

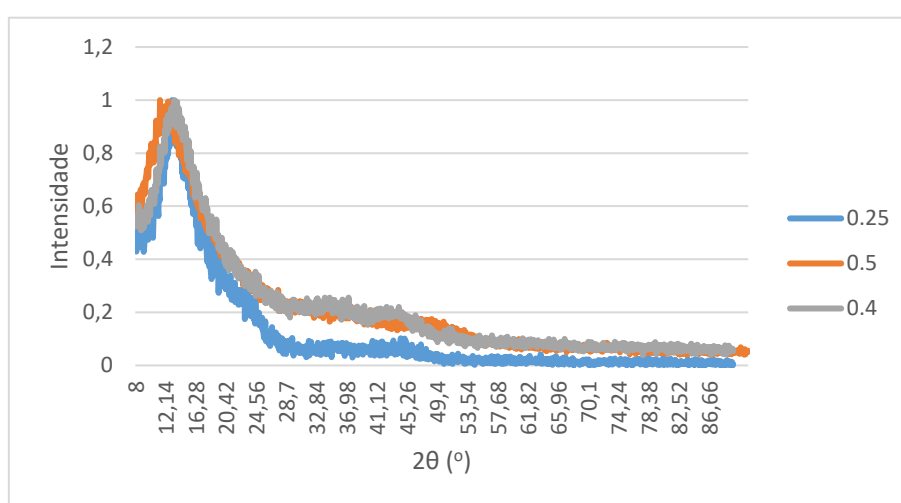


Figura 61: Padrão de difração de EP10, após normalização.

Visto que o revestimento de EP10, a nível de espessura, se encontra fora do limite de deteção do difratómetro e impossibilita a deteção do filme e, por conseguinte, a posterior identificação de fases, concluiu-se que o mais adequado seria cessar esta análise, porque a impossibilidade de medição em EP10 manter-se-ia nas restantes amostras, dada a espessura do filme ser mais reduzida.

5.2.7 Avaliação da transmitância no lote de EP

Mantendo o foco no objetivo primordial do lote de EP, é de extrema importância a determinação da transmitância, relacionando-a com o número de camadas de revestimento, isto porque deduz-se que quanto maior o número de camadas, menor a transmitância. No entanto, é importante conseguir quantificar esse decréscimo e poder relacioná-lo, para uma caracterização mais precisa do revestimento.

Esta caracterização foi efetuada na gama de 350 nm a 800 nm com passo de 0,5 nm. Relativamente às condições de ensaio, realizou-se à pressão atmosférica e a uma

temperatura de 22°C. As análises efetuadas permitiram obter o gráfico apresentado na Figura 62, que relaciona a transmitância com o comprimento de onda da gama do visível.

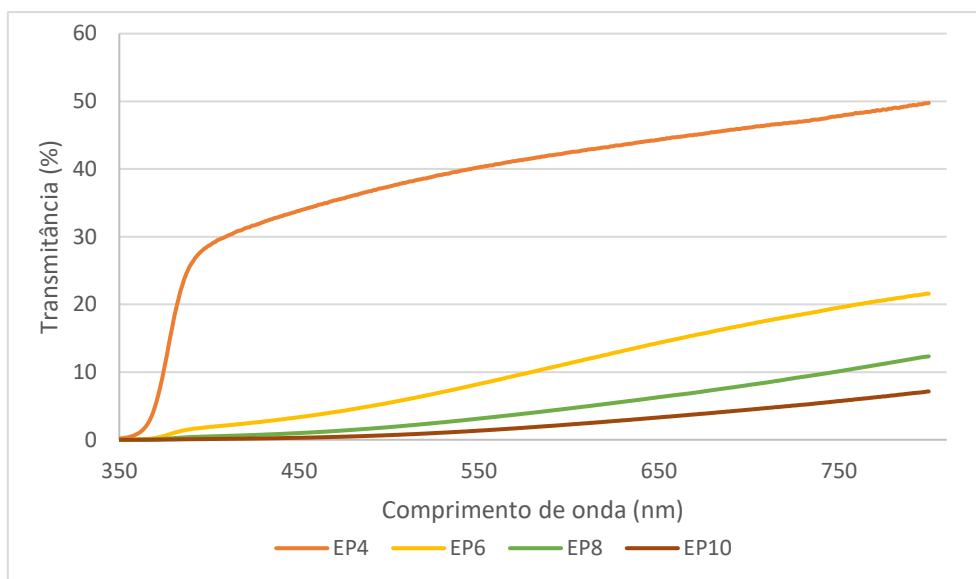


Figura 62: Gráfico de transmitância por comprimento de onda do lote EP.

Como é possível verificar na Figura 62, quanto maior o número de camadas de revestimento, menor a transmitância obtida para os diferentes comprimentos de onda. Isto é, a percentagem de energia luminosa que consegue atravessar a amostra, é menor consoante o crescimento do número de camadas de revestimento.

No entanto, o gráfico apresentado é relativo a comprimentos de onda específicos e pretende-se obter a transmitância da amostra para uma luz branca, utilizando neste caso o espectro relativo a um *Illuminant A*. Para calcular o valor e curvas reais da transmitância realizou-se o integral do *Illuminant A* e o integral de cada uma das funções apresentadas (Figura 62). Por fim, efetuou-se a divisão entre o integral de *Illuminant A* e o integral da curva referente, onde se obteve a transmitância de cada amostra para uma luz de *Illuminant A*, tal como se pode observar na Figura 63.

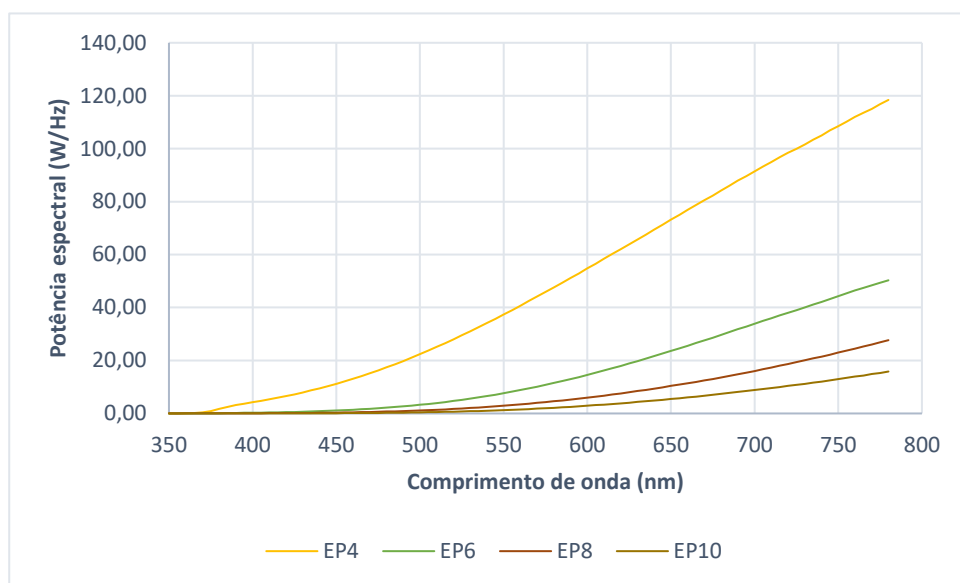


Figura 63: Distribuição relativa da potência espectral para uma luz *Illuminant A* em cada amostra de EP entre 350 nm e 780 nm.

Através das curvas apresentadas na Figura 63, que relacionam a potência espectral de uma luz tipo *Illuminant A* com os comprimentos de onda, para cada uma das amostras, pode observar-se o gráfico real da distribuição. Com o suporte do gráfico, foi possível indagar as transmitâncias reais que estão apresentadas na Tabela 35.

Tabela 35: Transmitância real das amostras do lote EP.

Referência	Transmitância (%)
EP4	34.10 %
EP6	8.78 %
EP8	3.90 %
EP10	2.00 %

Atendendo aos dados quantitativos expostos na Tabela 35, pode deduzir-se o decréscimo da transmitância com o aumento do número de camadas de revestimento, contudo, verifica-se que este decréscimo não é linear.

É importante prestar especial atenção aos valores de transmitância de EP4 e EP6, dada a sua brusca diminuição, que se crê ser originada pela deposição das 2 camadas extra, que torna o filme mais compacto, o que se reflete numa diminuição de 74,25% de transmitância relativamente a EP4.

Os valores de transmitância são importantes quando se pretende produzir uma peça ótica, porque existem valores tabelados e estipulados para cada mercado e é de extrema relevância compreender qual a percentagem que se consegue atingir numa peça que tenha sido revestida.

5.2.8 Conclusões do lote de EP

Tal como referido anteriormente, o lote de ensaios preliminares foi realizado em peças com substrato de PMMA e revestimento de Crómio, tendo-se retirado as seguintes conclusões:

- Quanto à adesão do revestimento, verificou-se através do teste de *cross-cut* que se mantém constante nas diferentes amostras analisadas. Nos testes de *Scratch*, onde se avaliou a adesão num equipamento certificado, as falhas ocorridas durante os ensaios foram de natureza coesiva e não adesiva, o que comprova a boa adesão do Cr ao substrato.
- Através de EDS, apurou-se que não existia qualquer contaminante durante o processo de deposição, ou seja, foi possível obter revestimentos com crómio puro, tal como pretendido.
- Por SEM, foi possível averiguar qual a espessura de revestimento associada às amostras em teste, sendo que se concluiu que a partir das 10 camadas de deposição o incremento da espessura não apresenta o padrão de linearidade anteriormente previsto. Apurou-se ainda que, durante o processo de deposição das amostras de EP10, se verifica o sobreaquecimento do alvo de Cr, provocando uma paragem automática do processo por inativação do alvo durante breves segundos. Posto isto, para EP10, o processo decorre de forma anormal, o que se reflete numa espessura de revestimento inferior à prevista, provavelmente porque é depositada menos quantidade de material do que o expectável.
- Com o auxílio do AFM, confirmou-se que quanto maior for o número de camadas depositadas, menor será a rugosidade superficial da amostra. É importante referir que acontece uma deposição preferencial nos vales em detrimento dos picos, o que permite a uniformização da superfície.
- Relativamente a DRX, constatou-se que o equipamento não possui capacidade para detetar os filmes desenvolvidos, dada a sua espessura nanométrica. Desta forma, optou-se por excluir este teste do lote de ensaios finais.
- Com a obtenção dos valores de transmitância, foi possível quantificar a percentagem de luminosidade exequível de atingir nas amostras com diferentes camadas, um aspeto de elevada relevância para peças com finalidade ótica.

Todos os resultados obtidos deste lote de ensaios foram então de seguida criteriosamente avaliados nos ensaios finais.

5.3 Ensaio Finais (EF)

O lote de ensaios finais decorre conhecendo todos os resultados de EP e incluindo o PC como novo substrato. Neste lote, pretende-se investigar afincadamente as características dos revestimentos, inserindo uma resina de base pré deposição e um verniz pós revestimento, de forma a tentar melhorar a resistência à abrasão e desgaste.

O objetivo fulcral é desenvolver e caracterizar o revestimento de cromo, no entanto, e dado o interesse na utilização do revestimento desenvolvido para peças óticas, foram realizados testes mais pormenorizados de forma a compreender se o revestimento desenvolvido é de facto viável para a aplicação proposta – peça ótica, metalizada à luz do dia e retro iluminada.

Na Tabela 36 pode visualizar-se o perfil de experiências seguido no lote final.

Tabela 36: Perfil de experiências realizado no lote final.

Referência	Resina Base	Verniz Proteção	Nº Camadas	Referência Peças PC	Referência Peças PMMA
EF2	-	-	6	EF2.1	EF2.2
EF3	-	-	8	EF3.1	EF3.2
EF4	-	-	10	EF4.1	EF4.2
EF7	✓	-	6	EF7.1	EF7.2
EF8	✓	-	8	EF8.1	EF8.2
EF9	✓	-	10	EF9.1	EF9.2
EF12	-	✓	6	EF12.1	EF12.2
EF13	-	✓	8	EF13.1	EF13.2
EF14	-	✓	10	EF14.1	EF14.2
EF17	✓	✓	6	EF17.1	EF17.2
EF18	✓	✓	8	EF18.1	EF18.2
EF19	✓	✓	10	EF19.1	EF19.2

Como se pode compreender pela Tabela 36, neste lote de ensaios existem peças com e sem resina de base ou proteção. O número de camadas de deposição vai oscilar entre seis, oito e dez, e os substratos são PC e PMMA.

Inseriu-se neste lote um ensaio de resistência a alterações climáticas, seguindo a norma PV1200. Esta inclusão ocorreu para averiguar se poderia dar-se a fragmentação ou levantamento do revestimento, visto que estas solicitações são destrutivas para o mesmo. É importante referir que este ensaio funcionará como gargalo para os testes seguintes, isto é, as amostras que não forem consideradas aceitáveis, não seguiram o fluxograma de ensaios.

É importante mencionar que neste lote de ensaios teve de se realizar um ajuste na potência de deposição, tendo sido incrementada para 10 kJ, devido a um problema no gerador de *Sputtering*.

5.3.1 Avaliação da resistência a alterações climáticas ao lote EF

Tal como referido anteriormente, o ensaio foi efetuado no INEGI seguindo a norma PV1200. Foram inseridas dentro da câmara três peças de cada ensaio. Devido ao elevado número de amostras, o ensaio teve de ser realizado duas vezes, para abranger todas as amostras.

O *software* fornece o gráfico correspondente ao ensaio realizado, que é apresentado na Figura 64 e, em comparação com o gráfico da norma exibido na Figura 16, pode verificar-se alguma oscilação nos valores da humidade, devido ao ajuste do equipamento, que demora algum tempo a atingir a humidade pretendida.

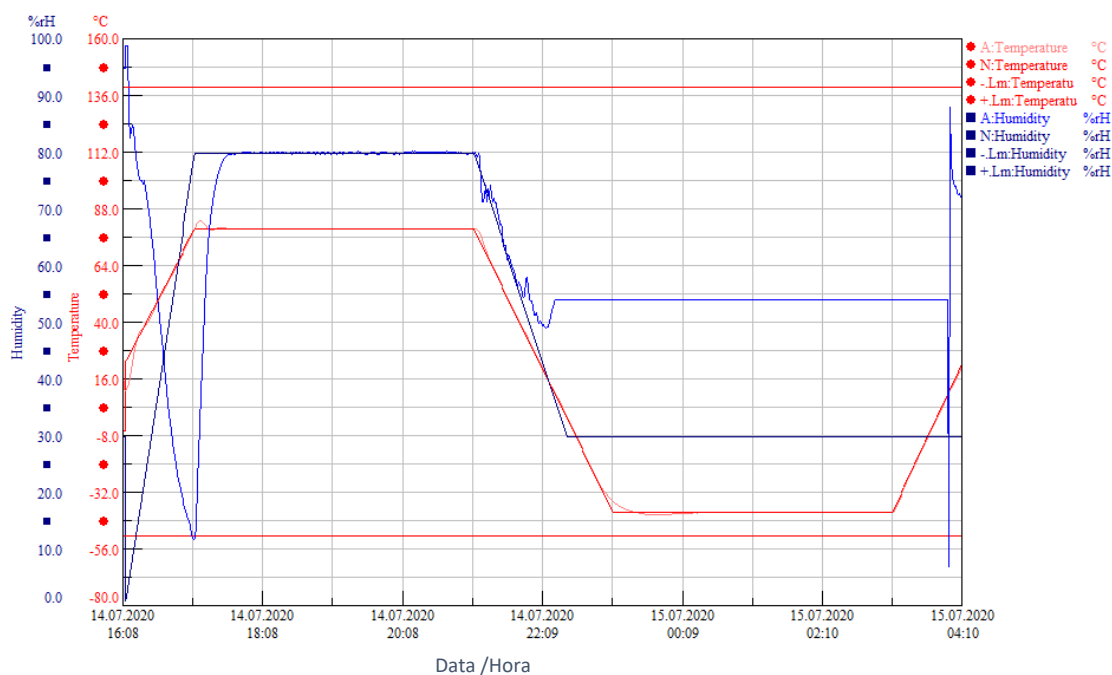


Figura 64: Gráfico de humidade e temperatura ao longo do tempo, do ciclo climático.

Na Figura 65 estão expostos os resultados do ensaio efetuado e pode verificar-se quais as amostras em que o revestimento ficou dentro dos conformes e aquelas em que houve destruição, de seguida efetuou-se uma catalogação dos tipos de fragmentação ocorridos, com o intuito de realizar uma análise mais completa.

	Referência Amostras	Avaliação	Tipo de defeito
EF 2	EF 2.1	●	N.A
	EF 2.2	●	d)
EF 3	EF 3.1	●	N.A
	EF 3.2	●	d)
EF 4	EF 4.1	●	N.A
	EF 4.2	●	d)
EF 7	EF 7.1	●	N.A
	EF 7.2	●	b)
EF 8	EF 8.1	●	c)
	EF 8.2	●	b)
EF 9	EF 9.1	●	b)
	EF 9.2	●	c)
EF 12	EF 12.1	●	a)
	EF 12.2	●	d)
EF 13	EF 13.1	●	a)
	EF 13.2	●	d)
EF 14	EF 14.1	●	a)
	EF 14.2	●	d)
EF 17	EF 17.1	●	N.A
	EF 17.2	●	b)
EF 18	EF 18.1	●	N.A
	EF 18.2	●	b)
EF 19	EF 19.1	●	N.A
	EF 19.2	●	b)

Legenda:	
●	Aprovado
●	Rejeitado
N.A	Não aplicável
a)	Revestimento estilhaçou
b)	Fragmentação da base
c)	Fragments em zonas aleatórias
d)	Fatura padrão

Figura 65: Sumário da análise efetuada às peças após câmara climática.

Conciliando esta análise com as imagens apresentadas da fragmentação do revestimento (Figura 66), é possível determinar as causas que estiveram na origem da destruição do revestimento.

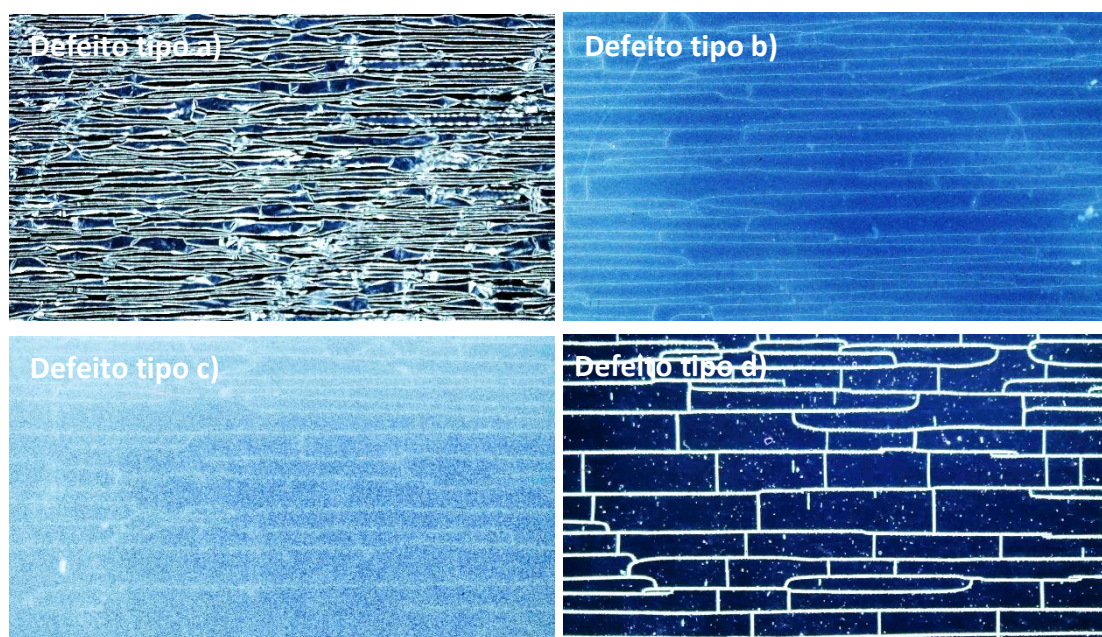


Figura 66: Imagens óticas de amostras a) EF 12.1, b) EF 18.2, c) EF 8.1, d) EF 2.2, após ensaio climático.

Realizando uma breve análise aos resultados apresentados na Figura 65, pode concluir-se que todas as amostras que possuíam o substrato de PMMA viram os seus filmes fragmentados após o ensaio da PV1200. Acredita-se que esta destruição ocorra devido aos distintos coeficientes de dilatação térmica, entre o PMMA ($77 \times 10^{-6}/K^{-1}$) e o crómio

($4,9 \times 10^{-6}/K^{-1}$). No caso do PC ($7 \times 10^{-6}/K^{-1}$), o seu coeficiente é mais aproximado ao do crómio, o que permite uma dilatação e contração na mesma medida, evitando a fragmentação do filme, porque a sua dilatação é equivalente tanto no substrato como no revestimento.

A classificação dos diferentes tipos de fraturas foi elaborada consoante o aspeto visual observado a olho nu e ao microscópio, sendo que foi verificado um padrão de fraturas facilitando a catalogação das mesmas por grupos de defeito.

Na Figura 66 podem observar-se os diferentes defeitos detetados nas amostras, que serão dissecados de seguida:

- **Defeito tipo a)** – Nas amostras catalogadas com defeito tipo a), verifica-se o estilhaçar do revestimento em conjunto com o verniz de proteção. Nalguns locais das amostras, verifica-se um ligeiro *spalling* (fragmentação e desprendimento de um pedaço de material). Conclui-se que a combinação entre os dois provocou um levantamento e incrustação generalizada.
- **Defeito tipo b)** – Verificou-se o defeito tipo b) generalizado nas peças onde se deu a aplicação de base. Inicialmente, a olho nu não era visível a fragmentação do filme, contudo, após uma análise mais pormenorizada ao microscópio, verificou-se que esta fissuração ocorria na base e não diretamente no revestimento de Cr.
- **Defeito tipo c)** – Verifica-se este defeito exclusivamente nas peças EF 8.1 e EF 9.2 e, foi possível verificar também que acontece em zonas aleatórias da peça, não ocorrendo esta falha generalizada em todo o revestimento. Conclui-se que pode ser devido a uma cura não adequada da resina base, podendo existir locais que detenham uma espessura mais elevada e a cura não tenha sido integral.
- **Defeito tipo d)** – O defeito ocorre em amostras onde não foi aplicada resina base nem verniz de proteção, e acontece exclusivamente em peças que tenham substrato em PMMA, tal como foi já referido acima. Conclui-se que este defeito é devido aos distintos coeficientes de dilatação térmica do PMMA ($77 \times 10^{-6}/K^{-1}$) e do crómio ($4,9 \times 10^{-6}/K^{-1}$).

Em suma, constata-se que nenhum ensaio com substrato de PMMA produziu peças aceitáveis após câmara climática, com os parâmetros de deposição utilizados. Também nenhuma das amostras que possui apenas verniz de proteção apresentou bom desempenho ao ensaio, e, por fim, é notória também a irregularidade da base que não curou de forma adequada nas amostras de EF 8 e EF 9.

No caso de EF 2, 3 e 4 os resultados vão de encontro ao esperado, dado que não foi aplicada base nem verniz de proteção, e que o substrato era em PC. Relativamente a EF 17, 18 e 19, acredita-se que a junção da base e do verniz de proteção originam uma

combinação ótima para a produção das peças. Relativamente à EF 7.1, acredita-se que o bom desempenho se deva ao facto de terem sido aplicadas 6 camadas de Cr, promovendo um filme mais dúctil e uma melhor adesão entre a base e o filme, garantindo a não destruição dos filmes, como aconteceu em EF 8 e EF 9.

Resumidamente, as amostras de EF 2.1, EF 3.1, EF 4.1, EF 7.1, EF 17.1, EF 18.1 e EF 19.1 não apresentaram qualquer dano ou fragmentação do filme, sendo assumida a sua capacidade de resistir aos testes climatéricos a que foram sujeitas.

5.3.2 Avaliação da adesão do revestimento por cross-cut test

Nas amostras definidas anteriormente como aceitáveis, foram efetuados testes de adesão de acordo com a norma ISO 2409:2007 [73], de forma a poder verificar se os resultados retirados em EP são verdadeiras. É importante referir que as amostras de teste EP são com substrato PMMA e as do lote EF que foram admitidas aos testes seguintes, são de substrato PC. No entanto, verificou-se em 5.1.2 que a adesão será equivalente em ambos os substratos.

As figuras apresentadas no decorrer do capítulo vão permitir perceber o grau de delaminação obtido com as diferentes amostras. O teste foi efetuado em três amostras de cada ensaio e em cada peça foi realizado em três zonas, baixo, centro e cima, de forma a compreender se a adesão é equivalente ao longo de toda a amostra.

Na Figura 67 são visualizadas as imagens óticas após o teste de cross-cut nas amostras de EF 2.1, EF 3.1 e EF 4.1.

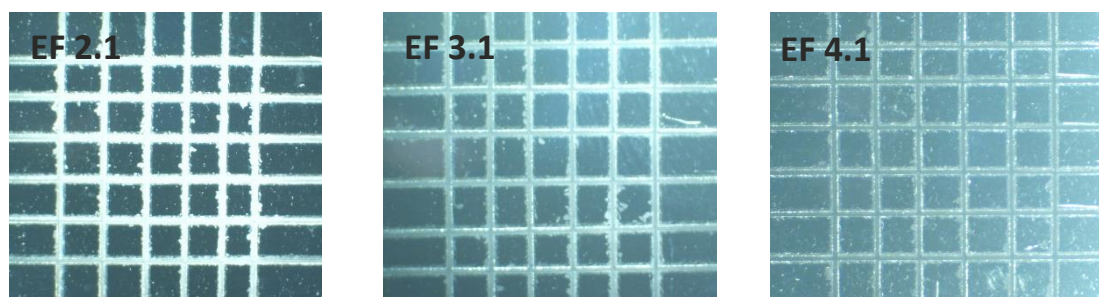


Figura 67: Imagem ótica após *cross-cut* das amostras EF 2.1, EF 3.1 e EF 4.1.

Tal como foi já referido, as amostras EF 2.1, 3.1 e 4.1 são equivalentes, relativamente ao número de camadas de crómio, a EP 6, 8 e 10. No entanto, o substrato é diferente e a potência de deposição aplicada também foi distinta, o que permite verificar a influência destes pontos de diferenciação na adesão do revestimento.

De acordo com a classificação exibida na Figura 11 conclui-se que as amostras de EF apresentam a classificação 2, admitindo uma % de delaminação inferior a 15%. Efetuando a comparação entre o lote de EP, conclui-se que os resultados do teste de *cross-cut* são idênticos e a adesão similar.

Na Figura 68 são exibidos os resultados visuais do teste realizado nas restantes amostras de EF e conclui-se que os resultados de adesão apresentam alguns defeitos.

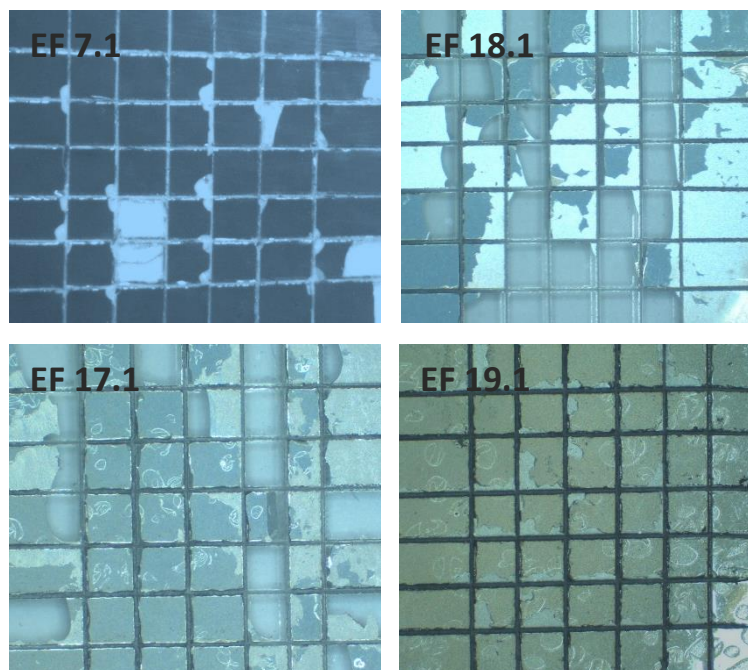


Figura 68: Imagem ótica após *cross-cut* das amostras EF 7.1, 17.1, 18.1 e 19.1.

Em EF 7.1 a classificação atribuída é de 3. O revestimento lascou nalguns vértices e apresenta área afetada em poucos quadrados. Neste caso, a adesão é comprometida.

Em EF 17.1 e EF 18.1 o revestimento lascou em praticamente todos os vértices e foi removido em vários quadrados. Neste caso, denomina-se classificação 4 e considera-se que a adesão é praticamente nula.

No caso de EF 19.1 verifica-se que não há delaminação de revestimento, mas sim do verniz de proteção, o que permite concluir que neste caso a adesão foi boa entre a base e o substrato e a base e o Cr. Contudo, a adesão entre o Cr e o verniz é precária.

Em suma, considera-se que a aplicação de base não promoveu a adesão desejada. Estes resultados serão discutidos quantitativamente nos ensaios de *Scratch-test*.

5.3.3 Análises pontuais elementares por SEM – EDS

Realizaram-se análises elementares em amostras de EF, nomeadamente EF 4.1, EF 7.1 e EF 19.1. Escolheram-se estes exemplares porque, para além de se querer comprovar que não há contaminações dentro da câmara, também se tem o objetivo de verificar que a base e verniz de proteção aplicados não influenciam a natureza do filme de crómio.

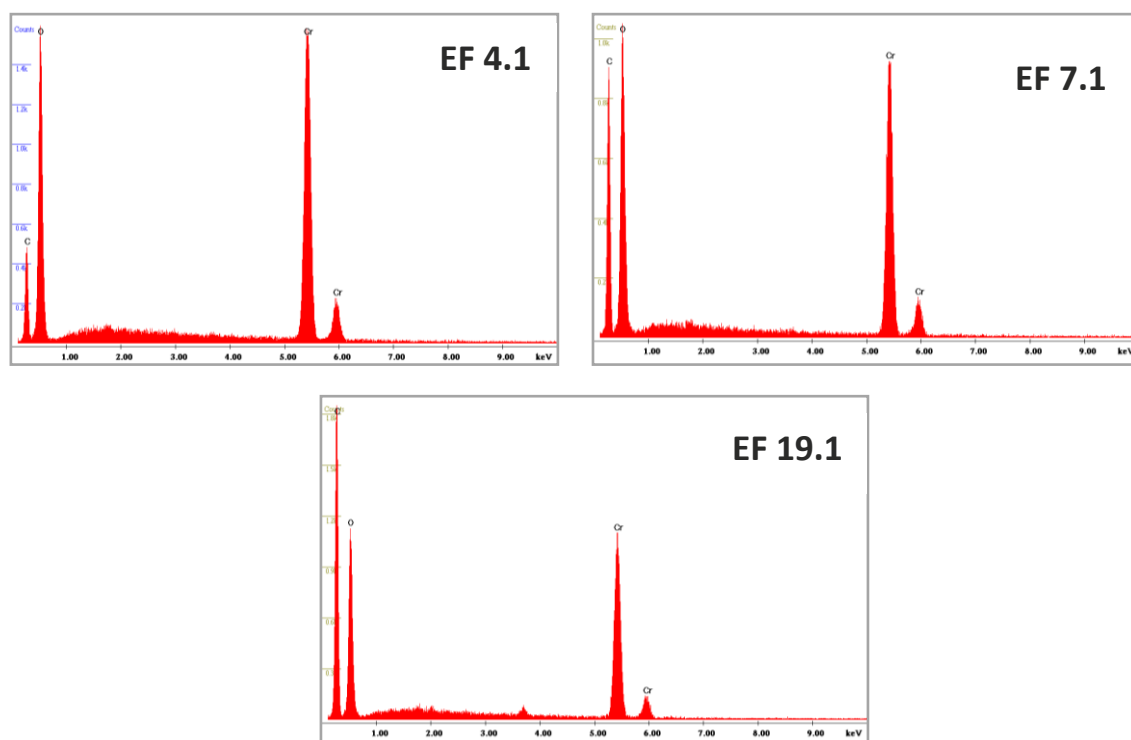


Figura 69: Espectros obtidos por SEM (EDS) para amostras de EF.

Na Figura 69 estão expostos os espectros obtidos nas análises efetuadas. É possível observar em todos os espectros os picos característicos do crómio, oxigénio e carbono, os dois últimos referentes ao substrato.

Pode concluir-se que não há a presença de azoto (N), elemento que demonstra a presença de contaminantes ou fugas na câmara, sendo que o gás utilizado na deposição é o argón (Ar). Pode deduzir-se também que não há contaminações de Alumínio do processo de evaporação, facto este já comprovado em 5.2.2.

Por fim, e como objetivo primordial desta análise, verifica-se também pelos espectros conseguidos em EF 7.1 e EF 19.1 que a aplicação da base e do verniz protetor não influenciaram de forma alguma a composição química do revestimento de Cr, pelo que não se identificam outros elementos.

5.3.4 Determinação da espessura de revestimento ao lote EF

No capítulo apresentado, será exibida a espessura do revestimento desenvolvido, assim como da base e verniz de proteção que foram aplicados. Estes dados foram obtidos com um microscópio eletrónico de varrimento, apresentado em 4.3.4.2.

Contrariamente ao apresentado em 5.2.3 acerca da dificuldade de medição derivado à mobilidade molecular que o polímero adquiria, no caso do substrato de PC não se verificou essa complexidade. Desta forma, neste lote foi possível efetuar as medições com uma energia de feixe de 15 kV. Na Figura 70 são apresentadas as espessuras para EF 2.1, EF 3.1 e EF 4.1.

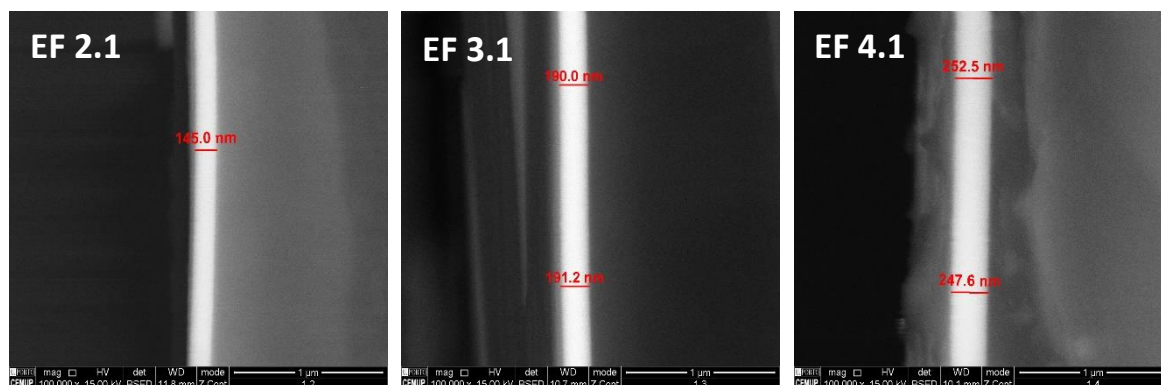


Figura 70: Vista em corte dos filmes de EF 2.1, EF 3.1, EF 4.1.

Na Figura 70 pode observar-se algumas das medições efetuadas em EF 2.1, EF 3.1 e EF 4.1, e é possível desde já concluir que o aumento na potência de deposição provocou um crescimento de 50% na espessura do revestimento. Esta afirmação é relativa à comparação entre as espessuras obtidas em 5.2.3 e os valores apresentados na recente figura.

As restantes amostras em análise, nomeadamente, EF 7.1, EF 17.1, EF 18.1 e EF 19.1, para além do revestimento fino, sofreram também uma aplicação de verniz de base e uma aplicação de verniz de proteção, exceto EF 7.1, que apenas possui base.

Nestes casos, foi também possível determinar a espessura de cada um dos componentes do revestimento. Na Figura 71 podem verificar-se as espessuras medidas apenas do revestimento de Cr, e na Figura 72 as espessuras relativas à base e ao verniz de proteção aplicado em cada amostra.

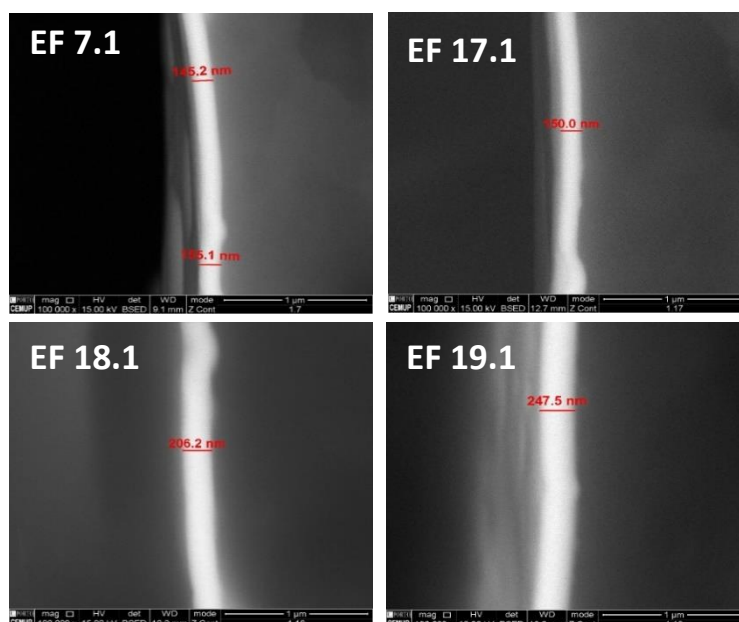


Figura 71: Vista em corte dos filmes obtidos de EF 7.1, EF 17.1, EF 18.1 e EF 19.1, com as respetivas espessuras.

Pela Figura 71 pode verificar-se que as medições estão em consonância com as apresentadas na Figura 70, admitindo que com 6 camadas de revestimento se tem um valor médio de 150 nm, com 8 camadas um valor de 200 nm e com 10 camadas um valor médio de 250 nm, ou seja, cerca de 25 nm por camada.

Nas imagens da Figura 71 é revelada uma pequena flexão dos filmes, neste caso devido à mobilidade molecular que a base adquiriu quando se deu a incidência do feixe que levou à deformação plástica do material. No entanto, foi possível efetuar as medições mantendo a energia de feixe em 15 kV.

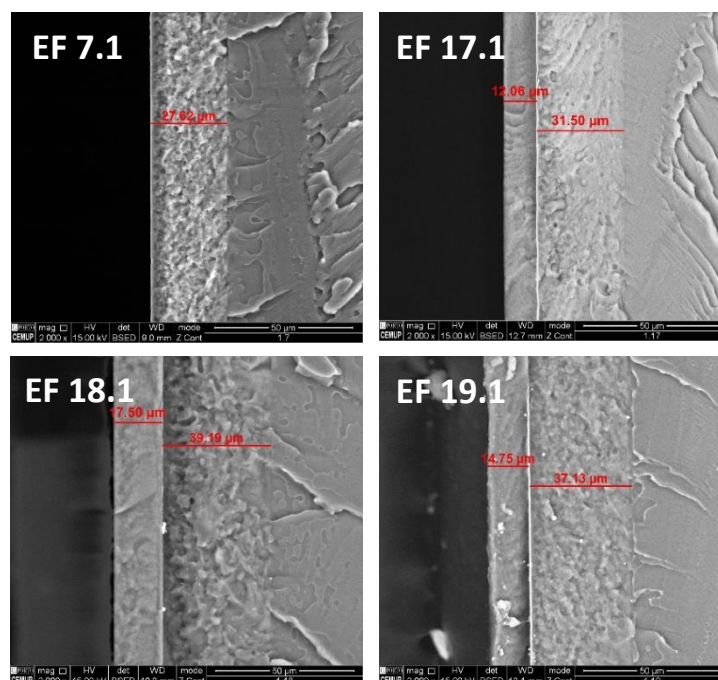


Figura 72: Vista em corte das amostras EF 7.1, EF 17.1, EF 18.1 e EF 19.1, com as respetivas espessuras da base e do verniz de proteção.

É importante referir que tanto a base como o verniz de proteção foram aplicados manualmente por uma pessoa experiente no processo. Foi aconselhado pelo fabricante e pela ficha técnica que fossem efetuadas 8 passagens de base e de verniz, que deveriam, após cura, perfazer uma espessura de 10-25 microns, individualmente.

Posto isto, pode reparar-se pela Figura 72 que a espessura do verniz de proteção se encontra em todos os casos dentro do estipulado pelo fabricante. No caso do verniz de base, pode verificar-se que em todos os casos a espessura se encontra acima do previsto pela ficha técnica. Esta diferença de espessura entre a base e o verniz de proteção deve-se ao facto de a base apresentar uma viscosidade superior ao verniz de proteção. No entanto, está patente o erro associado à aplicação manual que justifica de certo modo a diferença de espessuras apresentada.

Em suma, as espessuras medidas em cada uma das amostras é apresentada resumidamente na Tabela 37.

Tabela 37: Medições de espessura dos revestimentos do lote de EF.

Referência	Espessura Base [μm]	Desvio padrão [μm]	Espessura Cr [nm]	Desvio padrão [nm]	Espessura Verniz [μm]	Desvio padrão [μm]
EF 2.1	-	-	149.2	0.010	-	-
EF 3.1	-	-	190.0	0.014	-	-
EF 4.1	-	-	249.1	0.018	-	-
EF 7.1	27.6	0.086	148.8	0.020	-	-
EF 17.1	31.9	0.092	150.0	0.030	12.1	0.036
EF 18.1	39.2	0.078	199.4	0.025	17.5	0.052
EF 19.1	37.1	0.064	251.4	0.032	14.8	0.049

De forma sumária, verifica-se que as espessuras de Cr nas diferentes amostras que possuem o mesmo número de camadas é muito aproximada, para além de apresentar um crescimento linear com o aumento do número de camadas.

A espessura de verniz encontra-se dentro dos limites da especificação, ainda que, se verifique alguma dispersão entre amostras, a qual está inerente ao processo de aplicação manual. A espessura da base apresenta elevada dispersão e encontra-se fora dos limites de especificação, apesar de terem sido aplicadas as camadas aconselhadas pela ficha técnica.

5.3.5 Medição da rugosidade superficial do lote EF

A rugosidade superficial das amostras foi obtida com auxílio do AFM, efetuando a medição em três amostras de cada referência de ensaio. Primeiramente, realizou-se uma comparação entre EF 2.1, EF 3.1 e EF 4.1, conjugando as suas rugosidades com as obtidas e apresentadas em 5.2.4. Esta análise inicia-se na Figura 73.

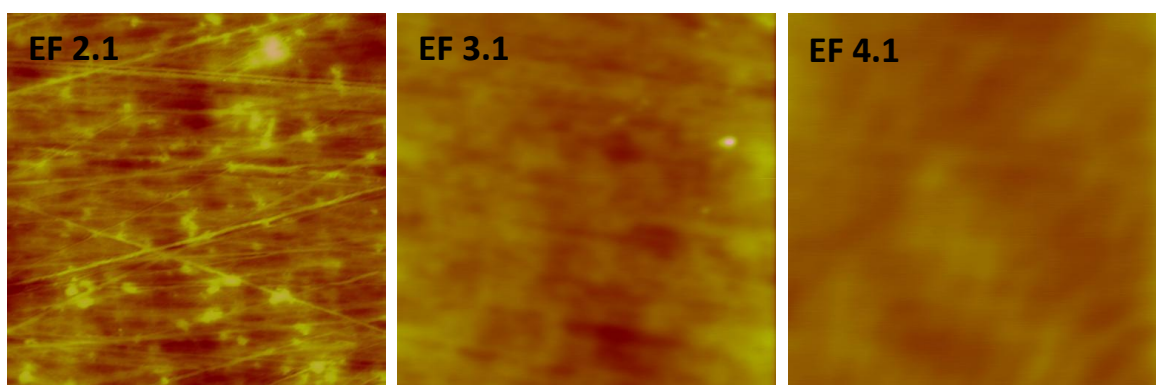


Figura 73: Imagem ótica das superfícies obtidas de EF 2.1, EF 3.1 e EF 4.1.

Pode observar-se na Figura 73 a diminuição da rugosidade superficial de EF 2.1 a EF 4.1, enquanto se dá também o aumento do número de camadas depositadas. Denota-se uma homogeneização da superfície tornando a superfície uniforme e com menos riscos ou micro crateras. Na Tabela 38 quantifica-se a diminuição da rugosidade.

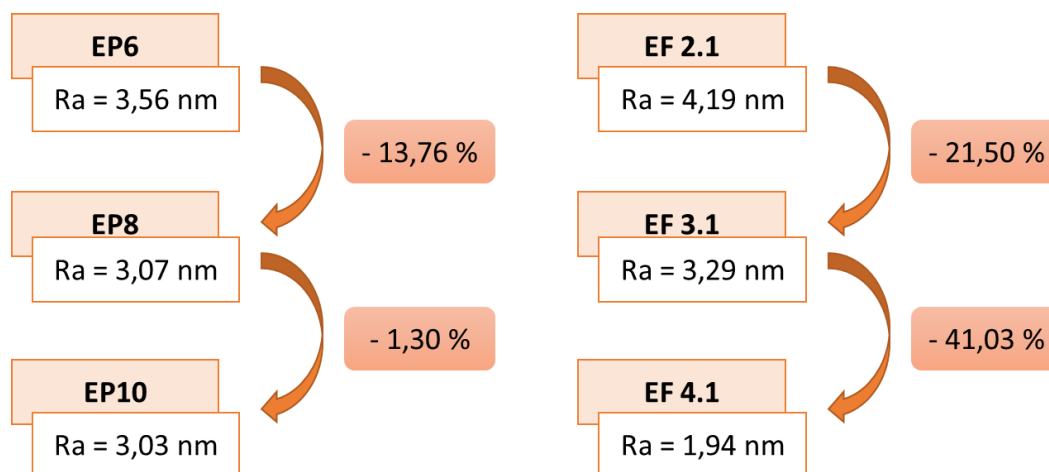
Tabela 38: Médias das medições de rugosidade para EF 2.1, 3.1 e 4.1.

Referência	R _a [nm]	Desvio padrão R _a [nm]	R _t [nm]	Desvio padrão R _t [nm]	R _q [nm]	Desvio padrão R _q [nm]
EP6	3.56	0.035	75	0.031	6.84	0.043
EP8	3.07	0.042	140	0.036	4.45	0.032
EP10	3.03	0.031	108	0.025	5.41	0.038
EF 2.1	4.19	0.043	53	0.021	5.55	0.026
EF 3.1	3.29	0.038	65	0.036	4.27	0.038
EF 4.1	1.94	0.027	20	0.019	2.49	0.031

Pela Tabela 38 verifica-se, quantitativamente, que o valor de R_a sofre um decréscimo consoante o aumento do número de camadas, tal como ocorreu nas amostras de EP, também presentes nesta tabela.

Observando os valores expostos, é inerente que R_t e R_q exibem dados mais baixos em EF do que em EP, onde se pode deduzir que se depositou uma maior quantidade de material e mais agregado, permitindo preencher de uma forma mais sólida os vales que a superfície possuía.

Relativamente a R_a, valor foco de análise, no lote de EF verificou-se a diminuição que estava prevista e que se havia verificado anteriormente nas amostras de EP. No entanto, apurou-se que o decréscimo em EP foi mais ligeiro do que em EF, tal como se pode observar na Figura 74, quantitativamente.

Figura 74: Diagrama representativo do decréscimo de R_a.

Verifica-se pela Figura 74 que o decréscimo de rugosidade é mais acentuado em EF do que em EP, devido ao incremento na potência de deposição de 6 kW para 10 kW.

Tanto em EP como em EF se verifica que o filme depositado permite que a superfície atinja rugosidades mínimas, demonstrando ser um filme muito homogêneo que permite superfícies com uma uniformidade comprovada na casa dos nanômetros.

Na Figura 75 podem observar-se as imagens óticas das restantes superfícies em análise.

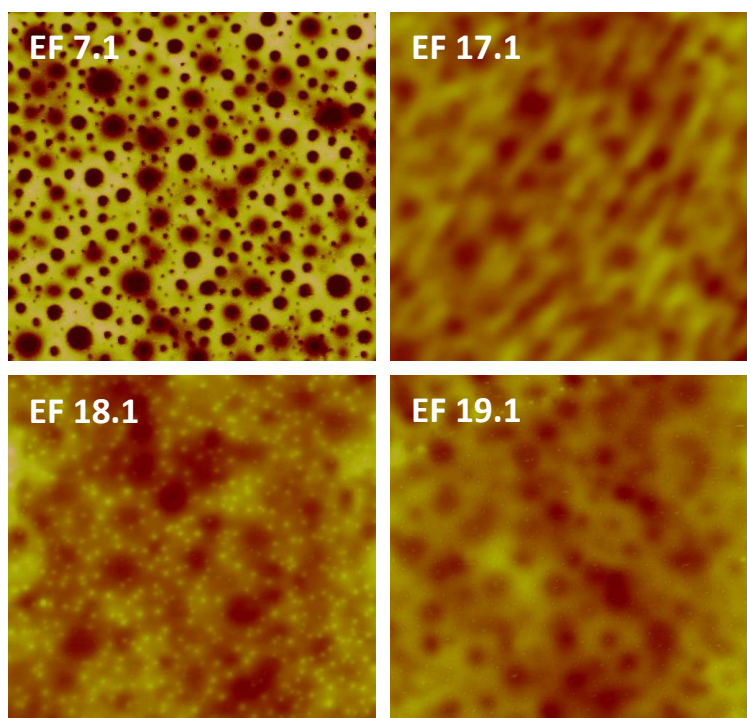


Figura 75: Imagens óticas das superfícies de EF 7.1, EF 17.1, EF 18.1 e EF 19.1, obtidas por AFM.

É visível na figura referente à superfície de EF 7.1 algumas porosidades, que se acredita serem provenientes da aplicação da base, devido ao processo de aplicação manual que eventualmente é propício à criação de vazios. Estes poros provocaram um aumento exponencial na rugosidade superficial das amostras.

É possível visualizar nas restantes imagens as porosidades verificadas em EF 7.1, no entanto, a aplicação do verniz de proteção, que ocorreu em EF 17.1, EF 18.1 e EF 19.1, suavizou os vales visíveis na superfície, provocados maioritariamente pela aplicação de base.

Podem observar-se algumas ondulações entre os vales, que se definem como ondulações características do polímero, que podem aumentar de uma forma residual a rugosidade.

Na Tabela 39 verificam-se os restantes valores de rugosidades.

Tabela 39: Ra, Rt e Rq, médios, obtidos por AFM das amostras EF 7.1, EF 17.1, EF 18.1 e EF 19.1.

Referência	R _a [nm]	Desvio padrão R _a [nm]	R _t [nm]	Desvio padrão R _t [nm]	R _q [nm]	Desvio padrão R _q [nm]
EF 7.1	23.9	0.083	258	0.069	32.8	0.054
EF 17.1	4.84	0.036	39	0.042	6.04	0.024
EF 18.1	5.69	0.023	65	0.046	7.37	0.031
EF 19.1	4.24	0.039	37	0.038	5.28	0.030

Pode verificar-se que os valores de rugosidade das amostras da Tabela 39 não apresentam a linearidade dos valores da Tabela 38, quer devido à formação de porosidades pela aplicação da base, quer pela aplicação de verniz de proteção. Tal como esperado, o valor de EF 7.1 apresenta um crescimento abismal, comparativamente aos restantes ensaios, devido, novamente, à quantidade exorbitante de vales que o revestimento de Cr não foi capaz de preencher.

As restantes rugosidades apresentam valores muito baixos, no entanto, não atingem os valores de EP ou de EF na Tabela 38. Começa a ser notório neste ponto que a aplicação de base e de verniz não foi vantajosa nas amostras em estudo.

Foi gerado no *software* uma imagem 3D de algumas das superfícies em análise, de forma a visualizar, quer a homogeneidade, quer a dimensão dos picos e vales, assim como a sua abundância. Estas figuras permitem também compreender as diferentes relações entre os valores de rugosidade obtidos.

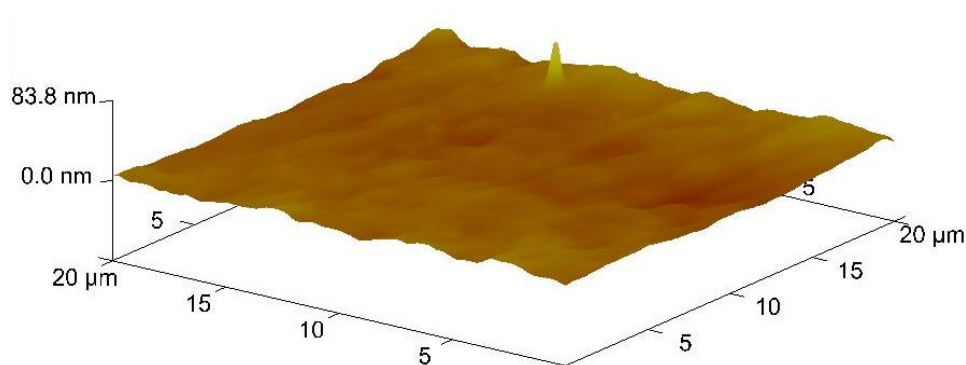


Figura 76: Representação tridimensional de EF 3.1 efetuada por AFM numa área de 20x20 [µm].

A Figura 76 permite concluir que, de facto, a amostras EF 3.1 apresenta bastante homogeneidade na superfície, apresentando um pequeno pico que reflete o valor de 65 nm em R_t.

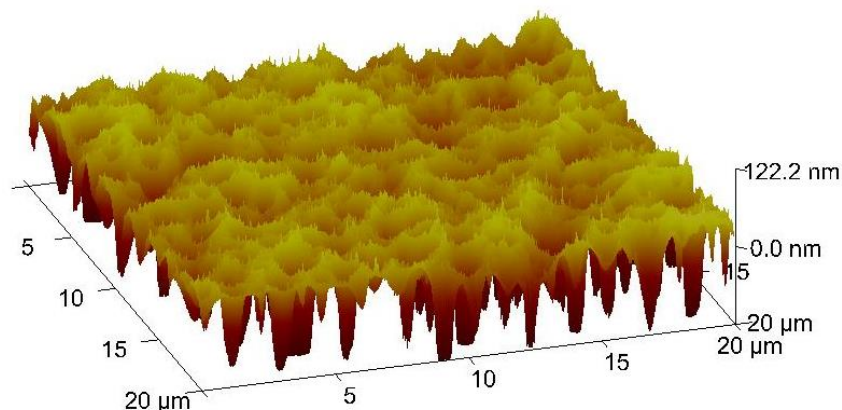


Figura 77: Representação tridimensional de EF 7.1 efetuada por AFM numa área de 20×20 [μm].

A representação exibida na Figura 77 demonstra facilmente a quantidade exorbitante de vales existentes na superfície da amostra, devido à aplicação da base. Esta imagem justifica de forma bem clara os níveis de rugosidade obtidos para esta amostra. Não existe qualquer uniformização da superfície, o que se reflete diretamente em todos os parâmetros de análise.

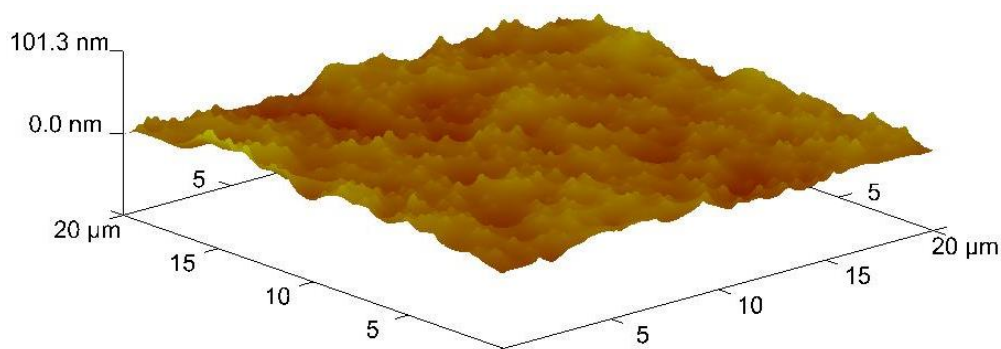


Figura 78: Representação tridimensional de EF 18.1 efetuada por AFM numa área de 20×20 [μm].

Na Figura 78 conclui-se que existem vales, tal como em EF 7.1. No entanto, são menos visíveis e de menor volume, devido também à aplicação do verniz de proteção que ajudou a uniformizar a superfície e preencher algumas das porosidades de menor dimensão, fornecendo uma superfície mais homogénea.

Em suma, depreende-se que a aplicação de base nas amostras em teste e relativamente ao ensaio em questão não é favorável, dado que provoca vales que aumentam a rugosidade superficial das amostras.

A aplicação de verniz de proteção promove a uniformização da superfície, conseguindo preencher alguns dos poros criados pela base. O revestimento de Cr promove a homogeneização da superfície. Quanto maior o número de camadas, menor a rugosidade superficial. No entanto, e neste caso específico, os poros criados pela base apresentam dimensões demasiado elevadas para que o Cr consiga efetuar esse preenchimento de forma a diminuir a rugosidade.

5.3.6 Avaliação da adesão do revestimento por Scratch-test ao lote EF

Os ensaios de *Scratch* foram realizados seguindo a ótica e os parâmetros de processamento do lote de EP.

Neste sentido, obtiveram-se os sulcos de deslizamento originados pelo contacto do indentador com as respetivas amostras. As mesmas podem ser visualizadas na Figura 79.



Figura 79: Imagens das crateras resultantes do teste de *Scratch* às amostras do lote EF, obtidas com microscópio ótico.

Pode verificar-se na Figura 79 que não ocorrem fenómenos de levantamento do revestimento, no entanto, é notório que o acontecimento mais recorrente se centra na delaminação do filme.

Aglomerando os ensaios realizados por grupos de acordo com a fragmentação do revestimento, temos os, EF 2.1, EF 3.1 e EF 4.1, que formam o primeiro grupo de amostras e EF 7.1, EF 17.1, EF 18.1 e EF 19.1 que formam o segundo grupo.

5.3.6.1 Análise da adesão ao grupo EF 2.1, EF 3.1 e EF 4.1

O tipo de falha ocorrido nestas amostras é bastante semelhante à sucedida no lote de EP. Verifica-se uma desintegração do filme em semicircunferências, denominada por fissuração por deformação de proa, catalogado na Figura 14.

Segundo o teste de *cross-cut*, estas amostras possuem uma boa adesão, o que é comprovado pelas imagens das crateras obtidas. O número de deformações (riscos laterais) observados pode ter origem no nível de tensões ao qual o revestimento está sujeito. Pode observar-se que a quantidade de riscos laterais da fratura do revestimento é menor do que no lote de EP. Para isso, podem existir duas razões que poderão estar na origem disto estar a acontecer em menor volume que EP:

- O substrato utilizado é PC, polímero mais duro e mais resistente do que o PMMA, o que ajuda a promover uma maior resistência à solicitação promovida pelo indentador. No entanto, de acordo com a literatura e com os testes efetuados com as canetas de Dyne, em 5.1.2 concluiu-se que o PMMA deveria promover uma melhor adesão, apesar de ser mais dúctil. Existe ainda outro tópico acerca do substrato que pode ajudar a clarificar a quantidade de fraturas observadas: o PMMA é um material frágil, que estilhaça quando solicitado, enquanto que o PC apenas fratura, sendo um material mais dúctil apresenta maior resistência ao impacto. O estilhaçar do PMMA certamente que contribui para o aumento de fraturas, dado que o revestimento acompanha as deformações do substrato.
- A energia de deposição que foi aplicada no processo de deposição foi maior, o que permite uma maior quantidade de Cr depositado e, desta forma, um revestimento mais consolidado, com maior resistência à força empregue pelo indentador, mas também com maior adesão ao substrato.

O segundo grupo é composto por EF 7.1, EF 17.1, EF 18.1 e EF 19.1, que possuem crateras semelhantes, com tipos de fragmentação análogos, que permitem categorizar estas amostras da mesma forma.

Em EP foi questionada a relação da adesão com o aumento do número de camadas, e verificou-se pelos resultados que quanto maior o número de camadas depositadas, menor a adesão, conclusão esta retirada através da conjugação da F_c com os sulcos.

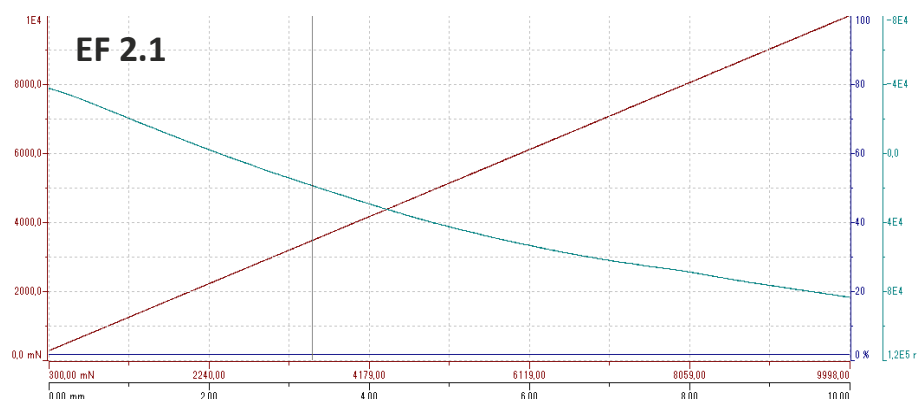


Figura 80: Gráfico do ensaio de *Scratch test* nas amostras de EF 2.1.

Tal como referido anteriormente, a F_{c1} foi obtida conjugando os gráficos referentes ao ensaio, nomeadamente, a emissão acústica, e as imagens óticas dos sulcos obtidos. No caso de EF 2.1, tal como se pode observar na Figura 80, não existe qualquer oscilação na curva referente à EA. Apesar de ser verificado alguma delaminação do revestimento, não se considera que ocorreu uma falha crítica no revestimento em questão.

Relativamente a EF 3.1 e a EF 4.1, a carga crítica coesiva é de 1.5 N e o deslocamento ao qual ocorreu a falha foi a 1.6 mm. Quando se compara os resultados obtidos com o atlas apresentado na norma BS EN 1071-3:2005 [87], conclui-se que as falhas ocorridas foram do tipo a), definido como fissuração por deformação de proa. Estas fissuras apresentam uma geometria que acompanha a acumulação de material na frente do indentador, formando trajetórias semicirculares paralelas à superfície de contacto da ponta, e são apresentadas como falhas coesivas, não colocando em risco a adesão do revestimento.

5.3.6.2 *Análise ao grupo EF 7.1, EF 17.1, EF 18.1 e EF 19.1*

Neste segundo grupo, é visível um delinear da cratera que coincide com os limites do indentador. Neste caso, não se verifica também a ocorrência de levantamento do revestimento, mas é notória a fragmentação do mesmo.

Verifica-se neste segundo caso que a deformação ocorre no substrato e não no revestimento. De facto, o substrato é macio e sofre deformações que criam um desnível e originam pequenas falhas no revestimento. Desta forma, conclui-se que estas falhas são induzidas pela deformação do substrato e não pela ineficiência do filme.

Em EF 7.1 observam-se picos na curva de EA que, correlacionados com as imagens óticas dos sulcos obtidos, permitem concluir que a carga crítica foi aproximadamente 2 N, obtidos aos 1.6 mm desde a origem. Este gráfico pode ser visualizado na Figura 81.

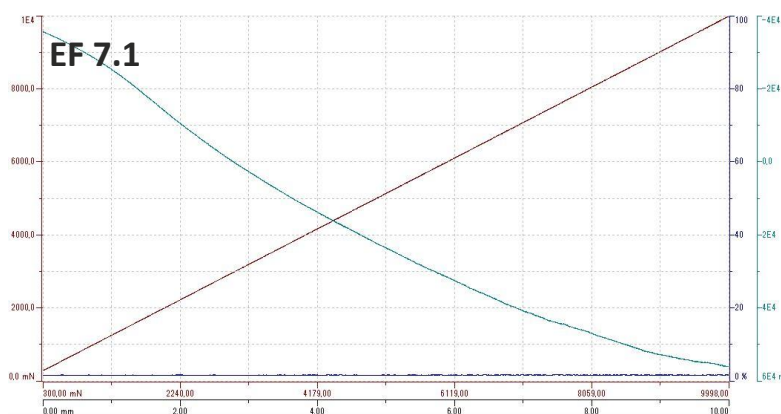


Figura 81: Gráfico do ensaio de *Scratch test* nas amostras de EF 7.1.

Pode concluir-se que a falha crítica coesiva ocorreu muito perto da origem, com uma carga relativamente moderada. Denota-se na Figura 79 que os sulcos apresentam alguma fragmentação do revestimento. No caso específico das amostras com processamento EF 7.1, não se verifica qualquer vantagem na utilização do verniz de base.

Em EF 17.1, EF 18.1 e EF 19.1, não é visível qualquer pico nos gráficos de EA. Com a ausência destes dados, não é possível determinar a carga crítica ou se a mesma ocorreu, no entanto, nos sulcos obtidos e apresentados na Figura 79, verifica-se alguma delaminação do revestimento ou do conjunto base + Cr + verniz.

Na Figura 82 pode visualizar-se uma imagem microscópica aproximada dos sulcos, de forma a facilitar a identificação das falhas ocorridas.

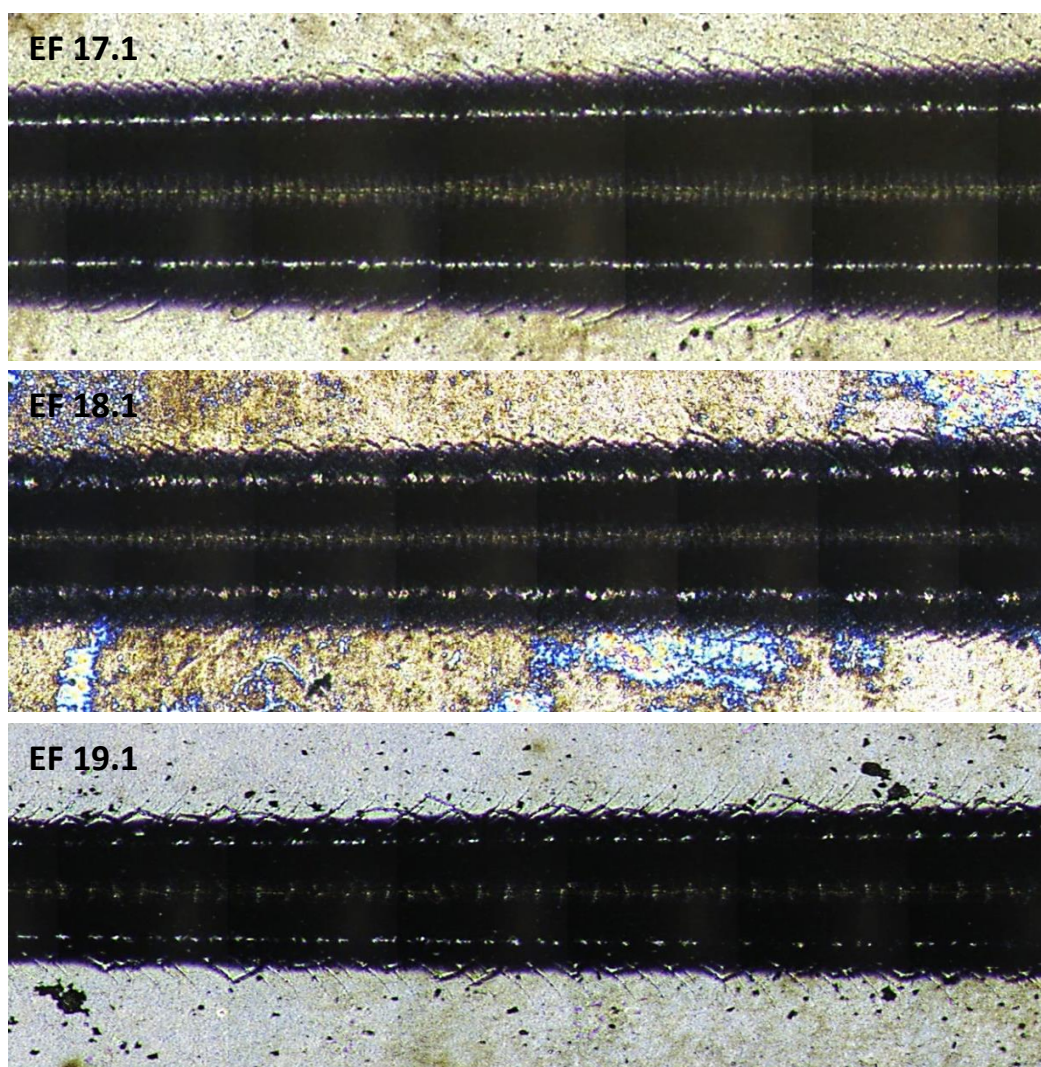


Figura 82: Imagem ótica aproximada do corpo dos sulcos de EF 17.1, EF 18.1 e EF 19.1.

Pela Figura 82 verifica-se o delinear da passagem do indentador, que nos induz a pensar que a origem da falha reside no substrato. O tipo de fragmentação identificada,

os pequenos riscos laterais em forma de centopeia, induzem a definir esta falha como uma fissuração por deformação de proa, de acordo com o atlas apresentado na Figura 14.

Constata-se também que, tal como em EP, as fissuras apresentam uma geometria que acompanha o avanço do indentador, formando trajetórias semicirculares paralelas à superfície de contacto da ponta.

Pode notar-se especialmente em EF 19.1 a deformação do substrato macio (PC) por ação do indentador, que impõe tensões de tração no interior do revestimento. Acredita-se que nas amostras em teste a falha ocorre devido à fragmentação do substrato que cria desníveis e origina as falhas no revestimento, o que permite assumir que as deformações têm origem no substrato, e não na ineficiência do filme.

Posto isto, enquanto não se verifica um levantamento do revestimento, pode admitir-se estas falhas como coesivas. Uma outra nota que deve também ser enumerada é que no caso da adesão, e especificamente do ensaio em questão, não se verifica qualquer vantagem na utilização da base para promover a ligação entre Cr e substrato.

5.3.7 Avaliação da resistência à abrasão ao lote EF

O ensaio de abrasão foi realizado no tribómetro apresentado em 4.3.4.6.

O esquema das pistas que foram efetuadas em cada uma das amostras é apresentado na Figura 83. Este diagrama permite perceber a sequência lógica dos ensaios realizados.

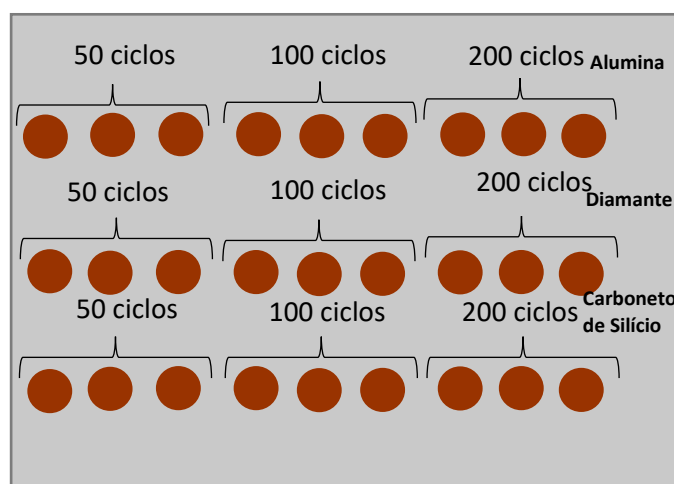


Figura 83: Diagrama esquemático das pistas realizadas com auxílio do tribómetro.

Os abrasivos utilizados possuem uma granulometria entre 1 μm e 2 μm , dado a espessura nanométrica do filme e também a ductilidade do substrato, que, sendo polimérico, é bastante macio.

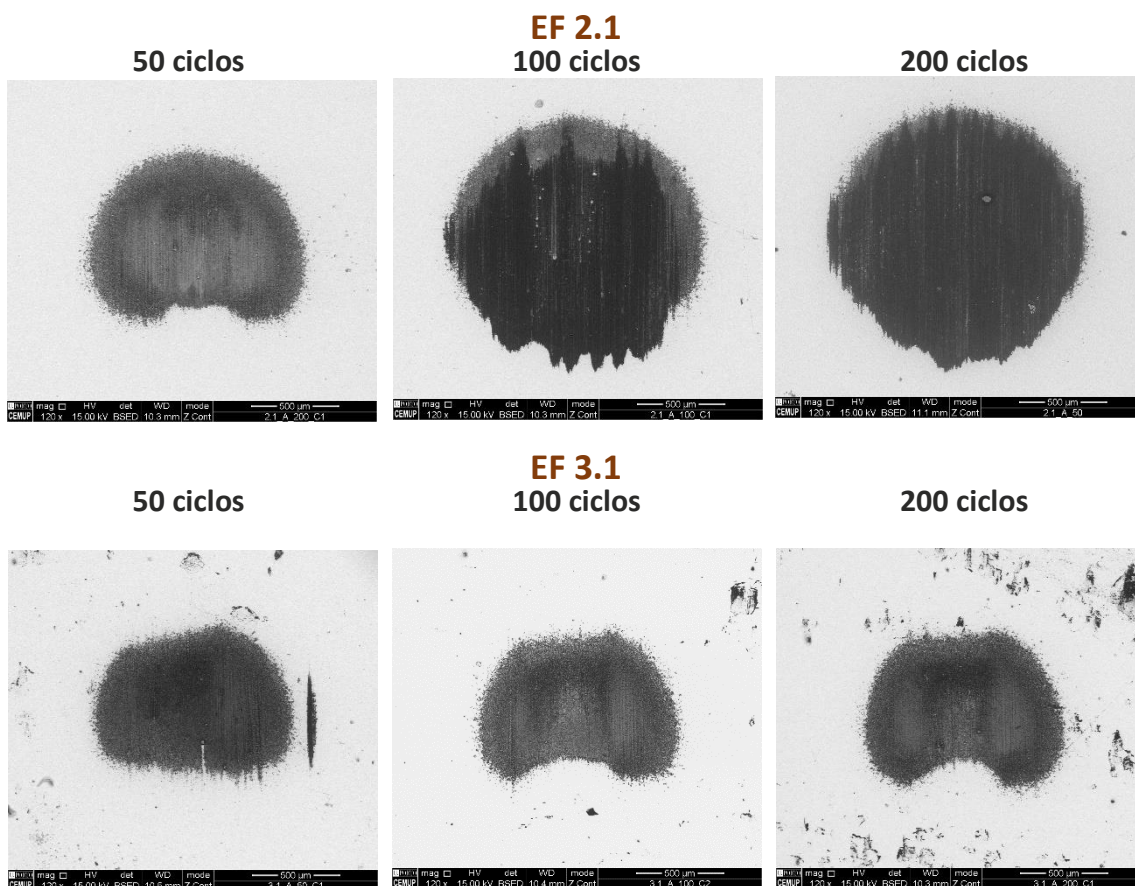
A esfera utilizada foi atacada durante 60 segundos, de forma a possuir micro crateras que permitam o encravamento e arrasto das partículas abrasivas. Utilizou-se uma esfera para cada linha de crateras, de forma a evitar contaminações entre abrasivos.

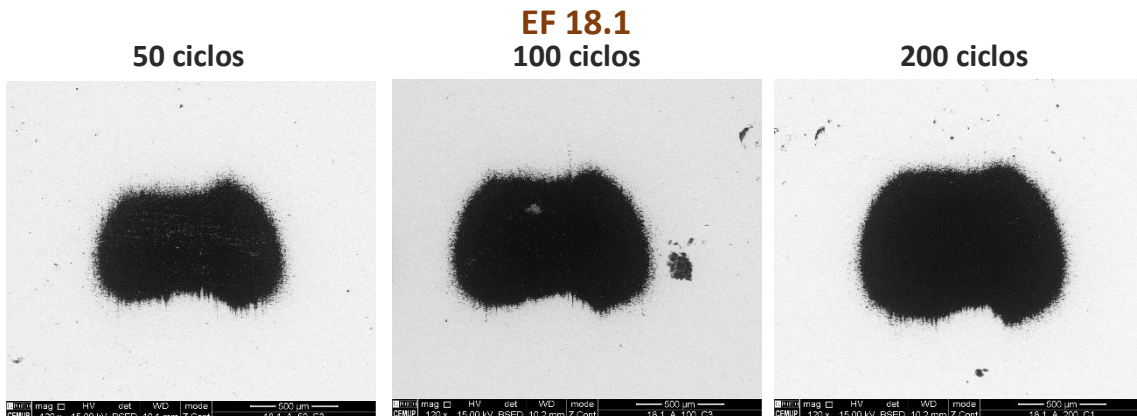
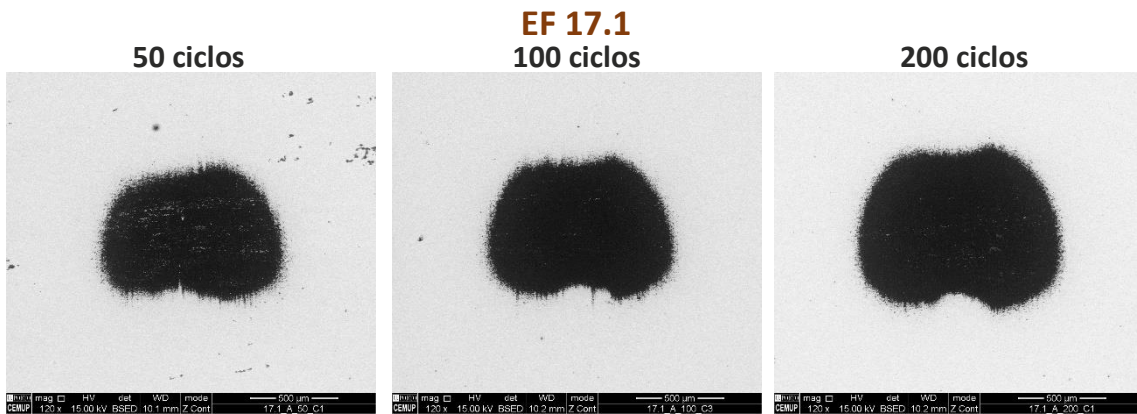
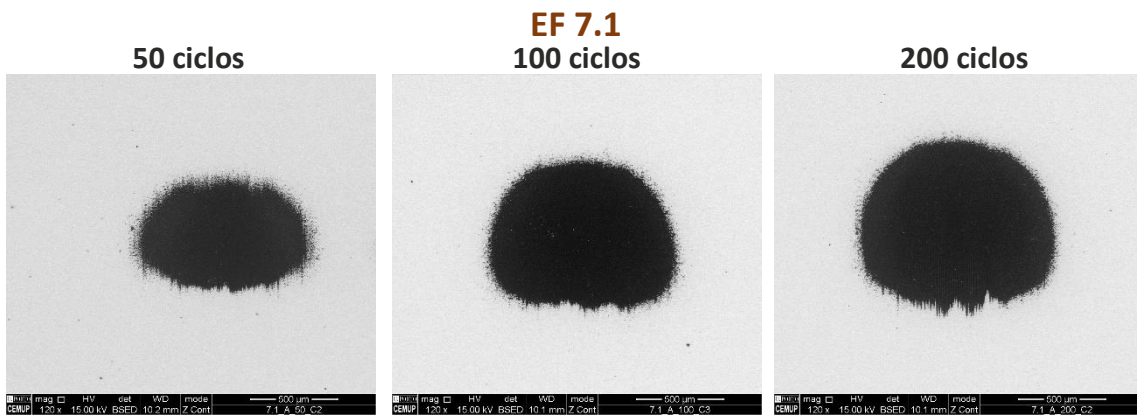
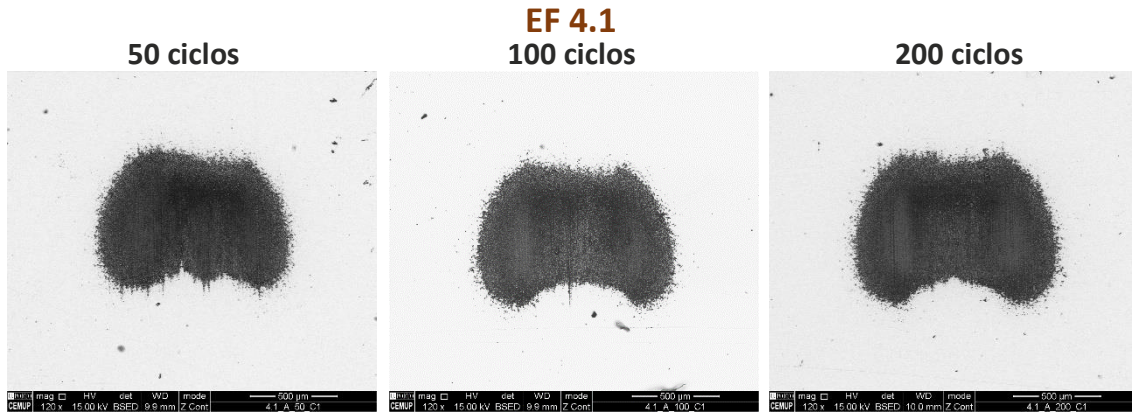
Nesta análise, apenas serão visualizadas e analisadas microscopicamente as crateras efetuadas com Alumina, dada a escassez de tempo para utilização do equipamento de SEM, que não permitiu analisar as restantes, efetuadas com Diamante e Carboneto de Silício. No entanto, esta análise será executada posteriormente, e publicada em artigo.

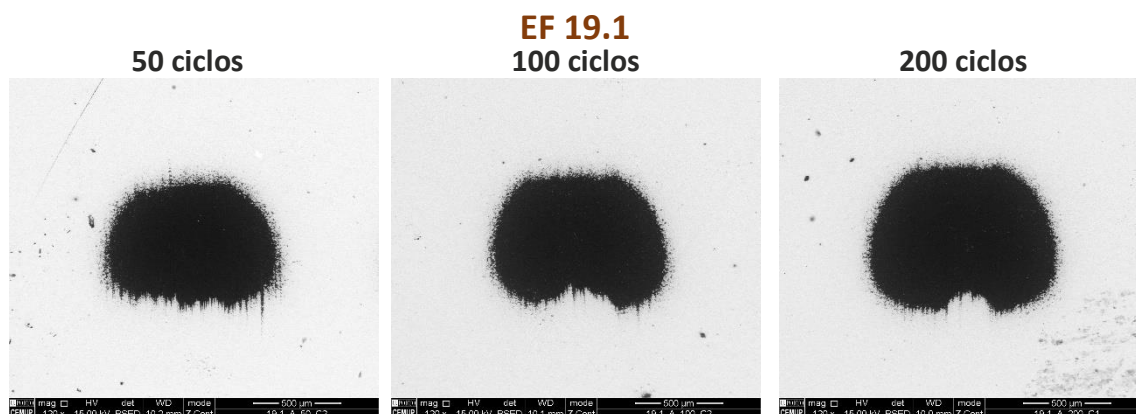
Quanto à análise das crateras, será feita a medição do diâmetro das mesmas. Não será realizada a distinção entre diâmetro interior e exterior, dado que estamos perante filmes finos e não é possível determinar os dois diâmetros. Também não será necessária esta relação porque não se pretende uma complexidade muito elevada em termos tribológicos. No entanto, será efetuado o cálculo do volume de filme perdido.

Com auxílio do *software ImageJ* foi possível obter-se as áreas correspondes a cada uma das crateras, mas, deve referir-se que esta medição apresenta um erro associado, dado que foi obtida através do contorno da cratera, que não corresponde na perfeição à área real.

Tabela 40 : Imagem ótica das crateras obtidas com o abrasivo alumina no lote de ensaios finais.







Pela Tabela 40 é possível observar a similaridade na geometria das crateras efetuadas pelo tribómetro. Por outro lado, pode também concluir-se que não é uma geometria regular, ou circular, como era esperado. Esta distinção acontece devido ao efeito do abrasivo, através de uma análise pormenorizada das crateras obtidas foi possível concluir-se que a alumina tem tendência a aglomerar-se predominantemente na zona de saída do contacto.

Verifica-se a acumulação do abrasivo que diminui o tamanho da cratera tornando-a também irregular e implica uma diminuição na agressividade do desgaste efetuado.

Na Tabela 41 é realizada uma breve análise às imagens das crateras observadas na Tabela 40, permitindo retirar algumas conclusões sobre a resistência dos filmes desenvolvidos.

Tabela 41: Análise sumária das crateras observadas por SEM e apresentadas na Tabela 40.

Amostras	Análise das crateras
EF 2.1	<ul style="list-style-type: none"> Verifica-se o aparecimento de uma zona cinza claro na cratera, que vai surgindo com maior tamanho ao longo dos ciclos. Essa zona corresponde à acumulação da alumina, que se aglomera entre ela e se agrega ao substrato polimérico;
EF 3.1	<ul style="list-style-type: none"> As crateras apresentam aproximadamente a mesma área e geometria idêntica, no entanto, a área correspondente à alumina aumenta consoante o aumento no número de ciclos, isto é, a agregação de alumina tem tendência a crescer ao longo do tempo, com o incremento do número de ciclos.
EF 4.1	<ul style="list-style-type: none"> As crateras apresentam a geometria denominada anteriormente; Foi realizada uma análise EDS mais pormenorizada que permitiu concluir que a alumina agregada encontra-se por cima do substrato, isto é, apesar de na cratera não ser possível visualizar a fragmentação do revestimento, o mesmo foi removido pelos primeiros ciclos e a alumina aglomerou-se junto à interface do substrato com o revestimento. Pelos espectros que serão apresentados de seguida, comprova-se que não existe Crómio por baixo da alumina.
EF 7.1	<ul style="list-style-type: none"> As crateras apresentam uma geometria circular e com maior área consoante se aumenta o número de ciclos decorridos; Verifica-se que a alumina não fica agregada nas amostras de EF 7.1, devido à aplicação de base. O fenómeno de abrasão não chegou ao

	<p>substrato, que é a zona de contacto onde se observa a aglomeração da alumina;</p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ Ocorreu igualmente a destruição do revestimento.
EF 17.1	<ul style="list-style-type: none"> ▪ As crateras apresentam geometria similar às observadas em EF 3.1 e 4.1, no entanto, denota-se margens mais arredondadas, aproximando-se de uma geometria mais circular; ▪ As crateras com 50 ciclos continuam a apresentar uma área menor do que as de 100 ou 200 ciclos, devido à natureza do substrato, que é polimérico e, portanto, macio, facilitando o desgaste; ▪ Neste caso, foi aplicado verniz de proteção, que não evitou a destruição do filme de crómio.
EF 18.1	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Quando foi realizada a análise de EDS, identificaram-se partículas de Carboneto de silício, que babou durante o ensaio, ficando algumas partículas nas crateras de alumina; ▪ Todas as conclusões retiradas em EF 17.1 são também aplicadas neste caso. A natureza dos filmes é idêntica.
EF 19.1	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Verificam-se todos os factos apresentados em EF 17.1. No entanto, estas crateras apresentam-se mais arredondadas do que as de EF 17.1 e EF 18.1, ou seja, a sua geometria é idêntica.

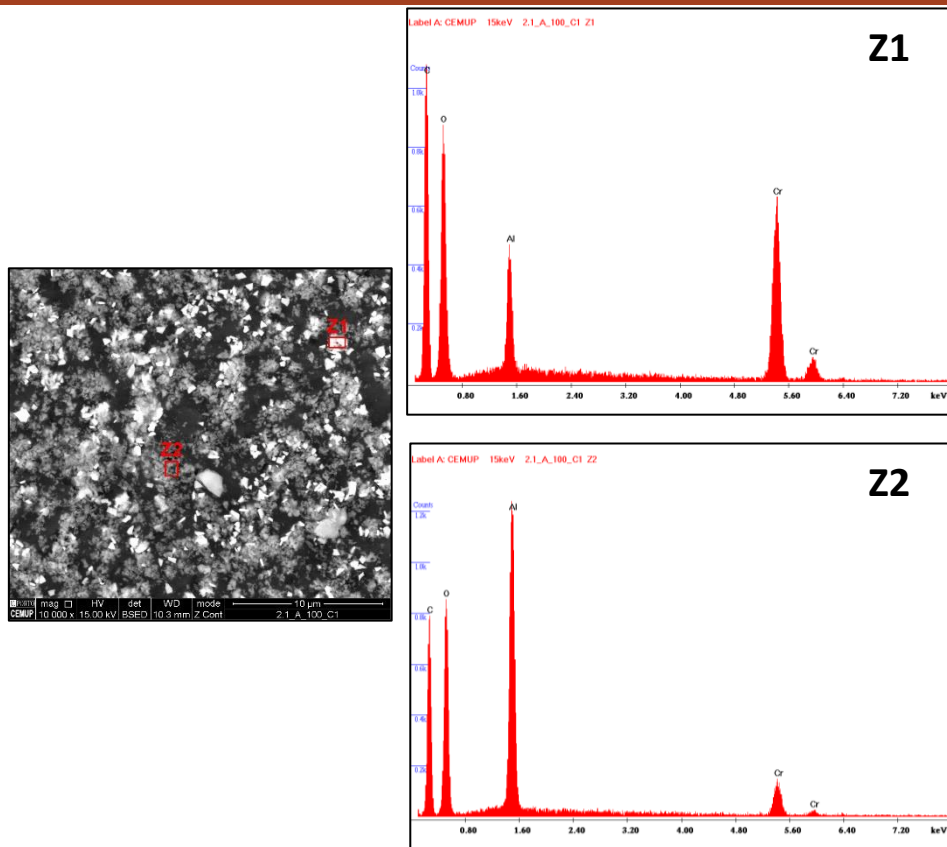
Uma das principais conclusões a retirar da análise efetuada é que todos os revestimentos foram destruídos nas configurações utilizadas. Uma forma de compreender mais detalhadamente qual a resistência dos filmes desenvolvidos passaria pela realização de ensaios com um número de ciclos mais reduzido, ou uma menor carga, tendo em conta a espessura do revestimento (nanómetros).

Verificou-se uma regularidade na geometria das crateras e o aumento da área das mesmas com o incremento do número de ciclos. O desgaste do filme deixou exposto o substrato que é mais macio do que o revestimento e o desgaste acontece de forma mais brusca quando se atinge o substrato, o que se reflete no aumento da área da cratera.

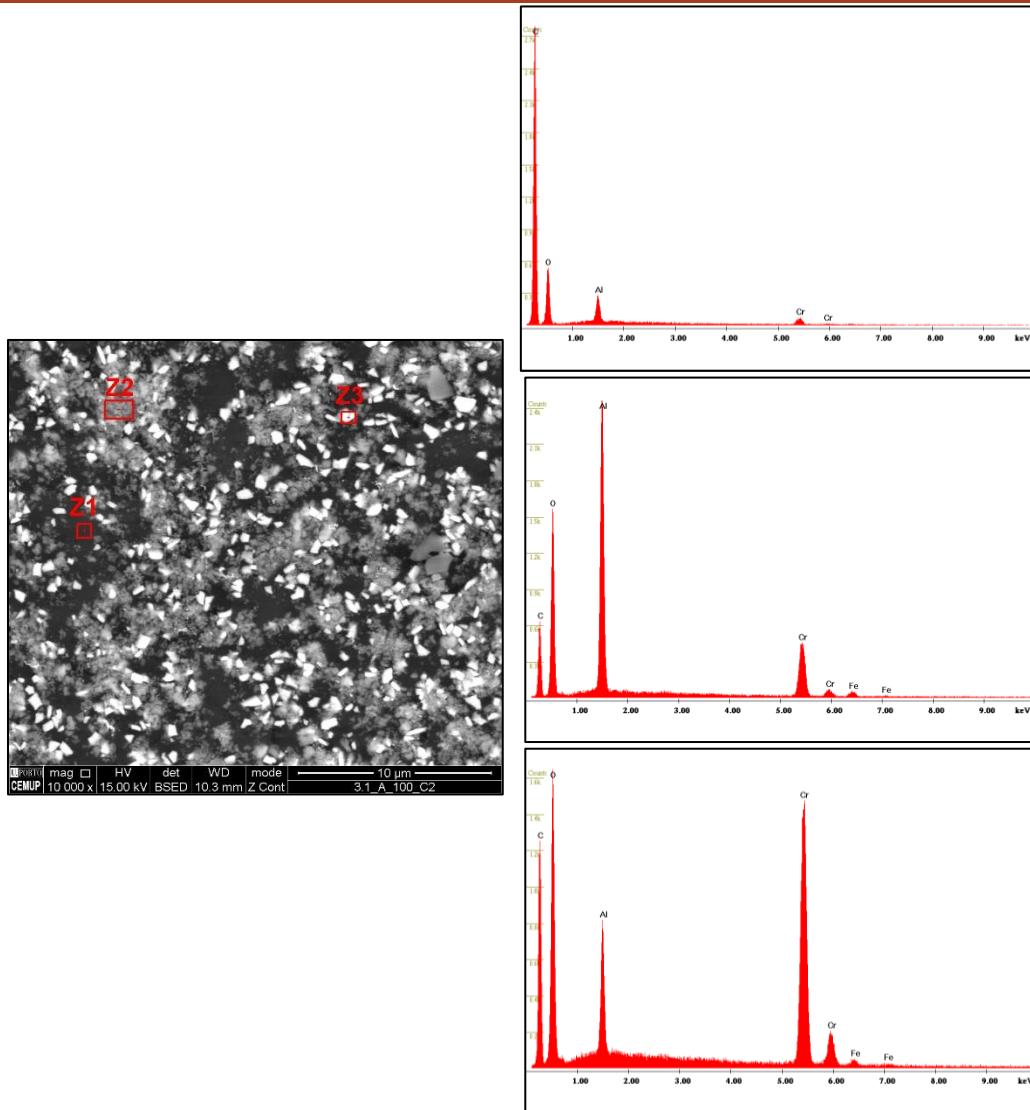
Concluiu-se que a aglomeração da alumina junto do substrato provocou a irregularidade das crateras e aconteceu devido à compatibilidade da alumina com o substrato polimérico, dado que quando se analisaram filmes que possuíam resina de base não se verificou essa agregação.

A perfuração dos filmes em todos os revestimentos desenvolvidos pode ser constatada pela análise das imagens SEM e espectros EDS presentes em seguida na Tabela 42.

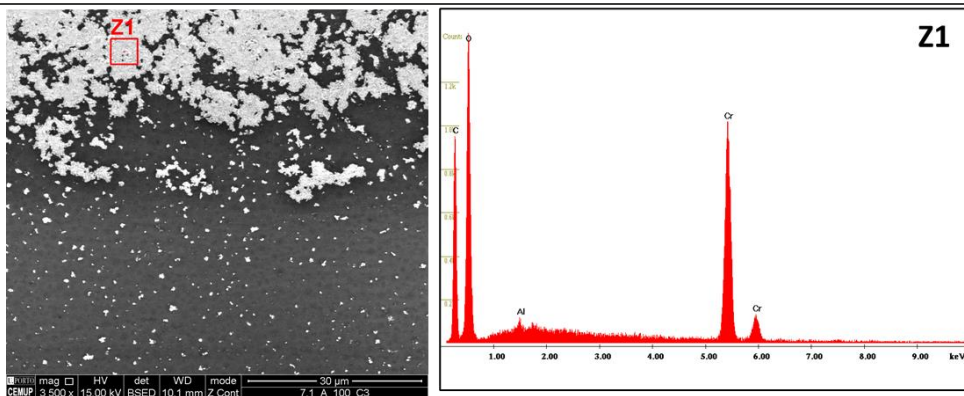
Tabela 42: Análise EDS de algumas das crateras obtidas no lote de EF.



- Imagem relativa à cratera de EF 2.1 a 100 ciclos, onde em Z1 é possível identificar as partículas do filmes de Cr e em Z2 se pode observar alumina.



- Imagem relativa à cratera de EF 3.1 a 100 ciclos, onde em Z1 é possível identificar o carbono relativo ao substrato, em Z2 partículas de alumina aglomeradas e em Z3 o filme fragmentado de Crómio.



- Imagem relativa à cratera de EF 7.1 a 100 ciclos, onde Z1 corresponde ao filme de crómio.

A análise apresentada na Tabela 42 permitiu constatar a perfuração do revestimento, através da visualização de partículas fraturadas, e conciliando essa imagem com os espectros obtidos por EDS que permitem identificar a origem das partículas.

Para complementar a informação acima apresentada, foram efetuadas três medições de cada uma das crateras através de SEM. Apresenta-se na Tabela 43 as médias das áreas medidas por cratera, com auxílio do *software ImageJ*, assim como o correspondente desvio padrão.

Tabela 43: Áreas das crateras obtidas para ensaios de abrasão.

	Área da cratera de 50 ciclos (mm ²)	Desvio padrão	Área da cratera de 100 ciclos (mm ²)	Desvio padrão	Área da cratera de 200 ciclos (mm ²)	Desvio padrão
EF 2.1	0.951	0.088	1.571	0.086	1.662	0.098
EF 3.1	0.776	0.076	0.771	0.093	0.794	0.102
EF 4.1	0.717	0.084	0.722	0.098	0.804	0.092
EF 7.1	0.497	0.093	0.748	0.082	0.861	0.104
EF 17.1	0.631	0.098	0.687	0.087	0.874	0.109
EF 18.1	0.601	0.081	0.731	0.093	0.870	0.096
EF 19.1	0.559	0.084	0.622	0.081	0.749	0.097

Por observação da Tabela 43, pode afirmar-se que as áreas das crateras em estudo apresentam, em alguns casos, uma linearidade. Isto é, no caso de EF 4.1 a EF 19.1, verifica-se que consoante se aumentou o número de repetições, também ocorreu o incremento da área da cratera. No entanto, é de referir que o valor da área possui um pequeno erro associado, dado o método de obtenção, descrito anteriormente.

Para obtenção do volume de material perdido em cada uma das crateras, foram utilizadas as áreas apresentadas na Tabela 43. Os volumes de material perdido em cada um dos casos, será apresentado na Tabela 44.

Tabela 44: Volumes de material perdido calculado após análise das crateras.

	Volume de material removido [μm ³]		
	50 ciclos	100 ciclos	200 ciclos
EF 2.1	0.142	0.234	0.248
EF 3.1	0.148	0.146	0.151
EF 4.1	0.179	0.180	0.200
EF 7.1	13.79	20.76	23.89
EF 17.1	27.86	30.33	38.59
EF 18.1	34.20	41.59	49.50
EF 19.1	29.15	32.44	39.06

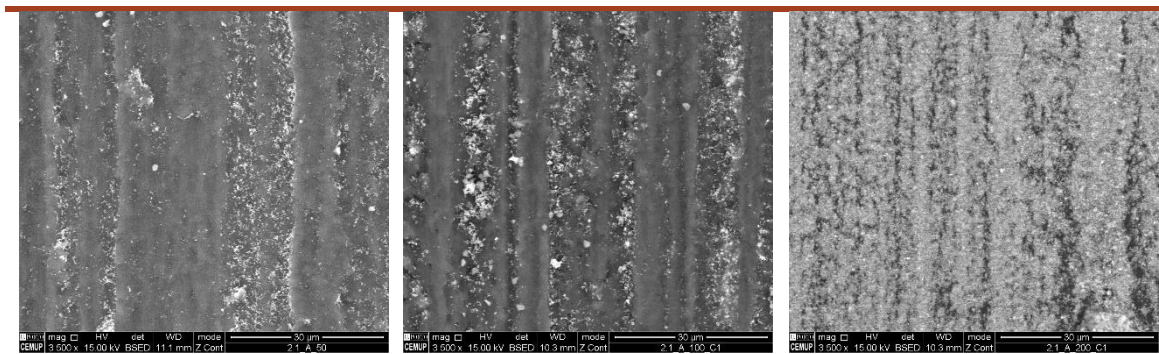
A Tabela 44 permite compreender o volume de material perdido em cada um dos ensaios de EF, facilitando a compreensão do nível de desgaste que ocorreu e da dimensão da cratera.

O volume de material removido é superior nas amostras correspondentes a EF 17/18/19 dado a espessura das camadas de revestimento perfazerem um somatório maior.

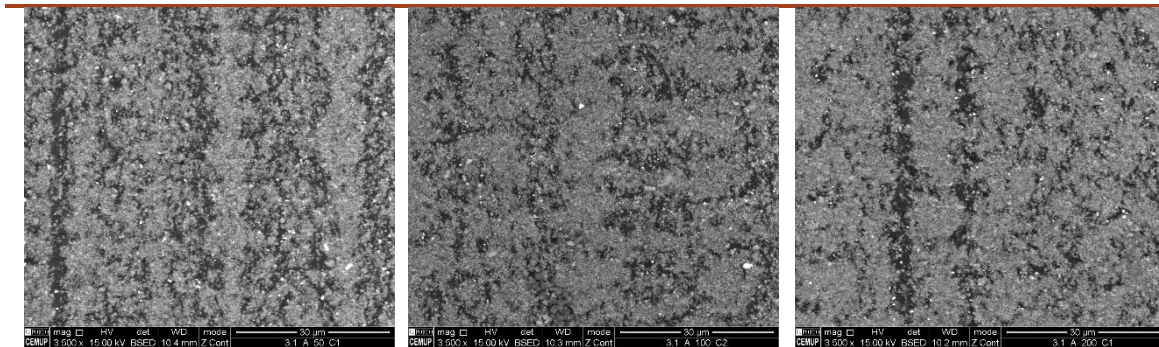
Posto isto, é importante olhar para os padrões de desgaste de cada uma das crateras que podem ser classificados em dois tipos: Existem as que exibem sulcos paralelos ao longo de toda a cratera e as que mostram múltiplas marcas dispostas aleatoriamente na cratera.

São apresentadas na Tabela 45, os sulcos obtidos nas crateras em estudo de forma a realizar uma análise mais detalhada.

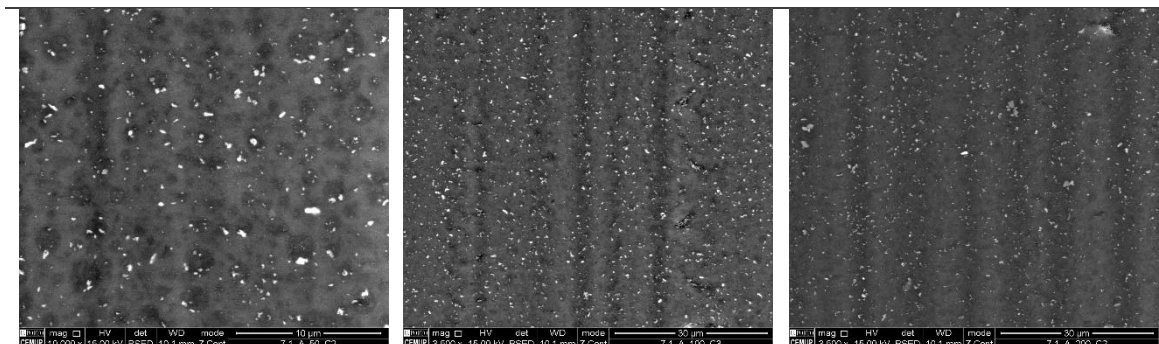
Tabela 45: Sulcos das crateras de abrasão obtidos por SEM.



- Estrias de abrasão referentes às amostras de EF 2.1, respetivamente a 50 ciclos, 100, e 200.

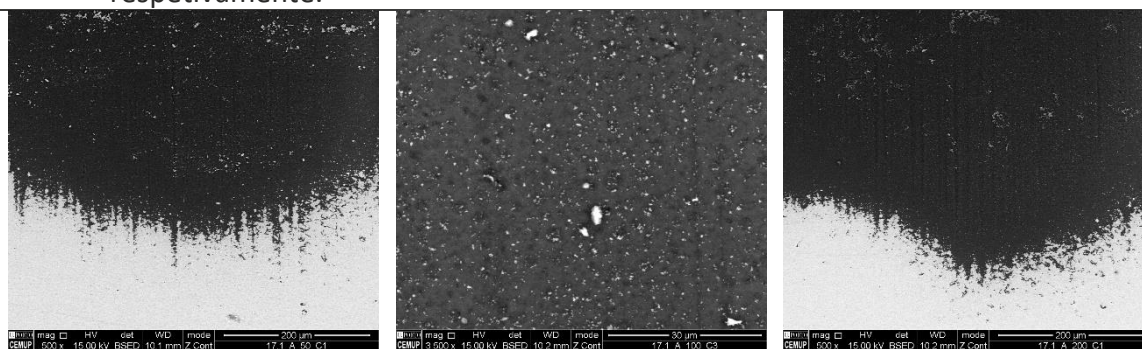


- Estrias do ensaio de abrasão referentes a EF 3.1, a 50 ciclos, 100 e 200.



- Sulcos do ensaio de abrasão nas amostras de EF 7.1 a 50 ciclos, 100 e 200,

respetivamente.



- Zona de saída onde é visível os sulcos feitos pelos abrasivos nas amostras de EF 17.1, a 50, 100 e 200 ciclos.

Na Tabela 45 apresentam-se algumas imagens óticas dos padrões de desgaste nas crateras em estudo. É possível concluir que as estrias observadas são paralelas ao longo da geometria da amostra. O que acontece neste caso, é que partículas abrasivas encontram-se solidárias com a esfera e desta forma são arrastadas para a zona de contacto da esfera com a superfície, promovendo a abrasão a 2 corpos.

Conclui-se que a carga imposta, sendo transmitida de forma pontual, é concentrada numa área diminuta o que provoca tensões pontuais que ultrapassam de forma clara o limite elástico dos revestimentos, originando o rompimento de todos os filmes estudados após 50 ciclos de rotação da esfera.

Em tom de conclusão, verifica-se que não existe contacto conforme em todas as amostras em análise, devido à aglomeração da alumina na interface revestimento/substrato. Verifica-se também que não existe linearidade em termos de área ou diâmetro das crateras obtidas. O desgaste aumenta de forma não linear, à medida que o material do substrato começa a ficar exposto. O desgaste acontece de forma mais severa quando o contacto acontece preferencialmente entre a esfera e o substrato.

Deveria efetuar-se ensaios de menor duração, de forma a perceber qual o número de ciclos que origina o rompimento do revestimento.

5.3.8 Avaliação da transmitância no lote EF

Tal como referido anteriormente, voltou a ser avaliada a transmitância das amostras do lote de EF. Esta caracterização foi efetuada na gama de 350 nm a 800 nm, com passo de 0,5 nm. Relativamente às condições de ensaio, realizou-se à pressão atmosférica e a uma temperatura de 22°C.

Este ensaio permitirá também realizar uma comparação com os dados obtidos em EP relativamente à transmitância obtida para os diferentes números de camadas.

Na Figura 84 pode observar-se a transmitância em função do comprimento de onda de cada amostra, e verificar-se um decréscimo nas amostras com 6, 8 e 10 camadas.

Neste ensaio, deu-se a necessidade de aumentar a potência de deposição, o que provoca um aumento na quantidade de material depositado, afetando diretamente a transmitância.

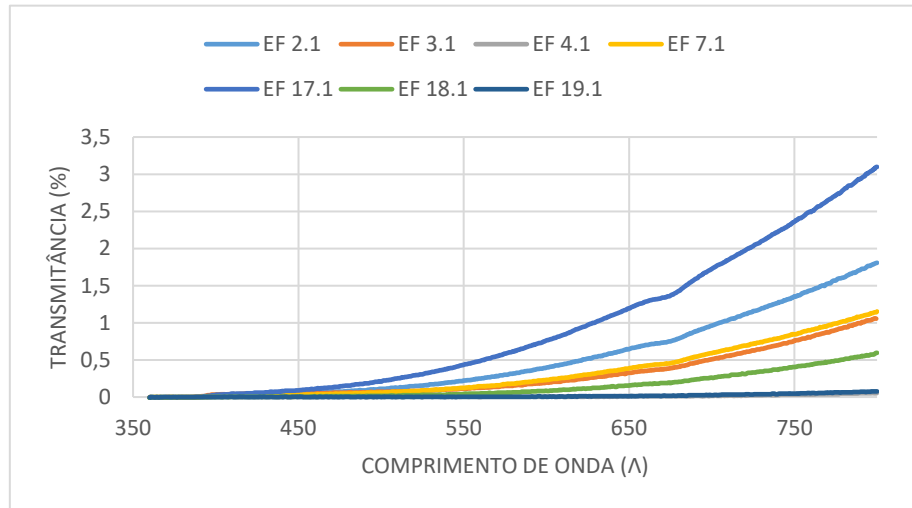


Figura 84: Transmitância por comprimento de onda das amostras de EF.

Como é possível verificar pela Figura 84, quanto maior for o número de camadas de revestimento, menor será a transmitância obtida para os diferentes comprimentos de onda.

Tal como referido anteriormente, o gráfico apresentado é relativo a comprimentos de onda específicos. De forma a obter a transmitância de cada amostra para uma luz branca (relativo neste caso a *illuminant a*), devem realizar-se alguns cálculos que foram especificados em 5.2.7.

Após efetuados e analisados todos os dados, obteve-se a transmitância de cada grupo de amostras de EF para uma luz de *illuminant a*, representado no gráfico da Figura 85.

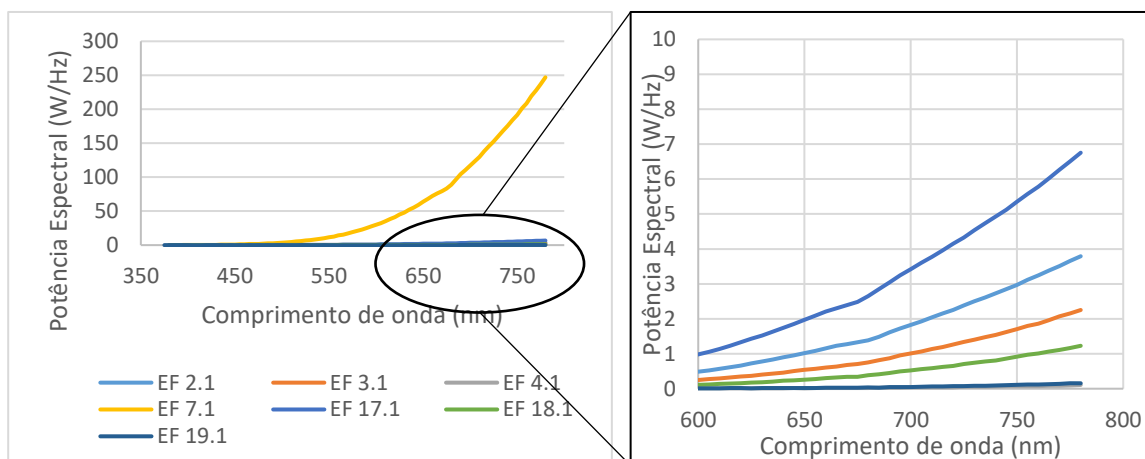


Figura 85: Distribuição relativa da potência espectral para uma luz *illuminant a* nas amostras de EF entre 350 nm e 750 nm.

Nas curvas representadas na Figura 85, pode visualizar-se o gráfico real da distribuição, que relaciona a potência espectral de uma luz *illuminant a* com os respetivos comprimentos de onda. Através da análise do gráfico representado, pode obter-se os valores de transmitância real exibidos na Tabela 46.

Tabela 46: Transmitância real das amostras do lote EF.

Referência	Transmitância (%)
EF 2.1	0.40%
EF 3.1	0.23%
EF 4.1	0.01%
EF 7.1	0.26%
EF 17.1	0.76%
EF 18.1	0.11%
EF 19.1	0.01%

Considerando os valores apresentados na Tabela 46, pode verificar-se que os valores mais baixos de transmitância correspondem às amostras com 10 camadas (EF 4.1 e EF 19.1, exatamente com o valor de 0.01%). O valor mais elevado de transmitância refere-se às amostras com 6 camadas (EF 2.1, EF 7.1 e EF 17.1, com os valores respetivos de 0.40%, 0.26% e 0.76%).

É importante afirmar que, com os valores apresentados, é muito difícil obter uma peça ótica, dada a baixíssima transmitância obtida. No entanto, também é possível compreender que este decréscimo nos valores foi um reflexo do aumento da potência de deposição. Desta forma, torna-se vital a resolução dos problemas do gerador, de forma a poder trabalhar com menor potência e produzir peças espelhadas, mas que consigam ser retro iluminadas.

Torna-se relevante efetuar também uma comparação entre EF 2, 3 e 4 e EP 6, 8 e 10 para clarificar o efeito do aumento da potência. Esta relação é evidente na Tabela 47.

Tabela 47: Relação de transmitância entre EP e EF.

Referência EP	Transmitância (%)	Referência EF	Transmitância (%)	Delta
EP 6	8.78%	EF 2.1	0.40%	8.38%
EP 8	3.90%	EF 3.1	0.23%	3.67%
EP 10	2.00%	EF 4.1	0.01%	1.99%

Como se pode visualizar pela Tabela 47 a diferença de transmitância entre as amostras que podem ser equiparadas é muito elevada. Desta forma, pode concluir-se que o ideal para atingir níveis aceitáveis de transmitância, seria manter a potência de deposição nos 6 kW e aplicar apenas 6 camadas.

Foi possível concluir, ainda que grosseiramente, dado a escala dos valores apresentados, que a aplicação de resina base e verniz de proteção não afetam a transmitância obtida pelas amostras.

5.3.9 Conclusões do lote de EF

O lote EF possui peças com substrato em PMMA e PC. Alguns dos ensaios foram realizados em peças que possuem resina base e/ou verniz de proteção, para além do revestimento de Cr. De cada ensaio de caracterização retiraram-se as seguintes conclusões:

- **Câmara Climática:**
 - Com a realização dos testes em câmara climática, conclui-se que as amostras com substrato de PMMA não resistem às condições impostas, assim como as amostras que possuem para além de Cr uma camada de verniz de proteção.
 - Relativamente às peças que possuem apenas resina de base, verificou-se uma irregularidade da mesma, associada à aplicação manual, a qual não permite obter a homogeneidade requerida.
- **Cross-cut - Adesão:**
 - Com o teste de *Cross-cut*, pode-se concluir que as amostras que não possuem resina de base apresentam uma adesão satisfatória. Desta forma, pode-se afirmar que a base não promoveu a adesão que era esperada.
- **EDS – Composição Elementar:**

- Através de EDS, verificou-se que não havia a presença de N nos filmes, o que permite concluir que não há contaminações dentro da câmara originadas por fugas nos vedantes, que permitem a entrada de outros gases;
- Denota-se a inexistência de alumínio que poderia advir do processo de evaporação, assim como a ausência de partículas de resina base e verniz de proteção que poderiam contaminar o Cr.

- **SEM – Espessura do Revestimento:**
 - Por SEM, foi possível concluir que o aumento da potência de deposição de 6 kW para 10 kW provocou um incremento de 50% na espessura do revestimento, comparando com os resultados obtidos em EP.
 - Observou-se também que as peças que possuem resina base apresentam alguma dificuldade de medição porque a mesma adquire mobilidade molecular, provocando a flexão do revestimento.
 - A base e o verniz de proteção foram aplicados manualmente, o que justifica alguma irregularidade nas espessuras obtidas por SEM.

- **AFM – Rugosidade Superficial:**
 - Quanto à rugosidade superficial das amostras, é possível concluir que a base não é favorável, pois promove o aparecimento de vales, o que por sua vez aumenta a rugosidade superficial.
 - A aplicação de verniz possibilitou uma uniformização da superfície, preenchendo alguns dos poros gerados pela base nos casos em que a mesma foi aplicada.
 - O revestimento de Cr promoveu a homogeneidade da superfície. Assim, quanto maior o número de camadas, menor a rugosidade superficial. Os vales originados pela base apresentavam dimensões demasiado elevadas para que o Cr conseguisse preencher essas lacunas.

- **Scratch-test – Adesão:**
 - Quanto à adesão determinada por *Scratch-test*, conclui-se que quanto maior o número de camadas, menor a adesão.
 - Verificou-se como falha mais recorrente a fissuração por deformação de proa, definida como uma falha coesiva.
 - Confirma-se novamente que não existe qualquer vantagem na aplicação de resina de base.

- No caso das amostras com base e verniz de proteção, averiguou-se que a falha ocorre no substrato macio e não no revestimento, não se podendo comprovar a ineficiência do filme desenvolvido.

- **Avaliação da resistência à abrasão:**
 - Com o estudo das crateras obtidas pelo tribómetro pôde concluir-se que foi empregue um número elevado de ciclos para o revestimento em questão. Devem realizar-se ensaios com um número de ciclos inferior a 50;
 - Os sulcos obtidos são profundos e paralelos em todos os revestimentos, o que evidencia a existência de abrasão a 2 corpos;
 - Denota-se a aglomeração da alumina que afeta diretamente o desgaste a ser estudado e influencia de forma direta a geometria das crateras;
 - Observou-se que a aplicação de base pode ser vantajosa neste caso, dado evitar a agregação da alumina junto ao substrato;
 - Quanto ao desempenho dos revestimentos, concluiu-se que nenhum dos filmes em estudo é capaz de resistir de forma clara aos esforços de abrasão que foram impostos.

- **Transmitância – Capacidade ótica do revestimento:**
 - Com a obtenção dos valores da transmitância, concluiu-se, novamente, que quanto maior o número de camadas, menor a transmitância.
 - De acordo com os valores obtidos neste último lote, conclui-se que é impossível obter peças com propriedades óticas. Constatou-se que a diminuição brusca da transmitância, comparativamente às EP, deve-se ao aumento da potência de deposição. De uma forma mais clara, o aumento da potência de deposição incrementou a espessura de cada camada, prejudicando deste modo a transmitância.
 - Observou-se que a aplicação de resina de base e verniz de proteção não influenciaram a transmitância da amostra.
 - Para se obter os valores de transmitância esperados, para uma aplicação ótica, deve-se aplicar uma potência de deposição de 6 kW e 6 camadas de Cr.

Na Tabela 48 encontram-se resumidos os resultados obtidos neste último lote de ensaios, sendo contemplados unicamente os ensaios em substratos de PC, dado que as peças com substrato de PMMA apresentaram fragmentação logo após o ensaio em câmara climática.

Tabela 48: Resumo dos resultados obtidos no lote de EF relativamente a peças com substrato de PC.

Referência	Câmara Climática	Cross-Cut	EDS	SEM	AFM	Scratch-test	Transmitância
EF2.1	↑	↑	-	149.2 nm	↑	↑	0.40%
EF3.1	↑	↑	-	190.0 nm	↑	↑	0.23%
EF4.1	↑	↑	↑	249.1 nm	↑	↑	0.01%
EF7.1	↑	↓	↑	148.8 nm	↓	↑	0.26%
EF8.1	↓	-	-	-	-	-	-
EF9.1	↓	-	-	-	-	-	-
EF12.1	↓	-	-	-	-	-	-
EF13.1	↓	-	-	-	-	-	-
EF14.1	↓	-	-	-	-	-	-
EF17.1	↑	↓	-	150.0 nm	↑	↑	0.76%
EF18.1	↑	↓	-	199.4 nm	↑	↑	0.11%
EF19.1	↑	↑	↑	251.4 nm	↑	↑	0.01%

5.4 Análise crítica dos resultados

No lote de ensaios exploratórios efetuou-se um total de 52 experiências, onde foi possível averiguar os parâmetros ideais para a obtenção do revestimento pretendido.

Na Tabela 49 pode visualizar-se a parametrização definida para o processo após o lote de EE.

Tabela 49: Parâmetros de processamento definidos após lote EE.

Distância alvo-substrato	Energia	Potência	Pré-tratamento	Pós-tratamento	Nº de camadas
170 mm	1500 kJ	6 kW	500 kJ	N.A	6-10

O ponto que carece de maior atenção é o número de camadas de deposição. Com todos os ensaios efetuados concluiu-se que o número de camadas que podem preencher os requisitos estéticos e de transmitância devem estar entre 6 e 10.

A potência de deposição preferencial foram 6 kW, dado que potências muito elevadas promovem camadas muito espessas que prejudicam a transmitância do revestimento. O que se verifica também quando se praticam distâncias alvo-substrato muito pequenas.

Relativamente ao pós-tratamento, nomeadamente, à deposição de hexametildesiloxano, verificou-se não ser adequado ao revestimento em questão.

Relativamente ao lote de ensaios preliminares, efetuou-se uma ampla gama de ensaios de caracterização, tendo-se retirado as conclusões apresentadas na Tabela 50.

Tabela 50: Conclusões retiradas dos ensaios de caracterização efetuados a EP.

Vertentes estudadas	Conclusões
Adesão	<ul style="list-style-type: none"> ○ A adesão é satisfatória no lote de ensaios preliminares de acordo com o teste <i>cross-cut</i>; ○ As falhas ocorridas por <i>Scratch-test</i> são de natureza coesiva, não colocando em questão a boa adesão do filme.
Análises elementares	<ul style="list-style-type: none"> ○ Não foi detetado qualquer contaminante durante o processo de deposição, os vedantes e toda a blindagem do equipamento estão a evitar corretamente qualquer fuga.
Espessura	<ul style="list-style-type: none"> ○ Cada camada de revestimento possui uma espessura de 10 – 20 [nm], quando depositadas com 6 kW de potência.
Rugosidade	<ul style="list-style-type: none"> ○ Quanto maior o número de camadas depositadas, menor é a rugosidade superficial da amostra; ○ Ocorre uma deposição preferencial dos vales em detrimento dos picos o que promove uma uniformização da superfície.
Estrutura dos revestimentos	<ul style="list-style-type: none"> ○ O equipamento não possui capacidade para detetar os filmes desenvolvidos.
Transmitância	<ul style="list-style-type: none"> ○ Comprova-se, que consoante o aumento do número de camadas, verifica-se uma diminuição da transmitância. ○ Estes valores apresentam uma maior fiabilidade do que os obtidos no lote de EE, dado que as análises foram efetuadas por espectrofotometria.

No lote de ensaios preliminares, foi possível compreender a relação entre a espessura do revestimento, rugosidade, transmitância e adesão dos mesmos. Todos os pontos estudados neste capítulo foram positivos, permitindo investigar algumas características-chave dos mesmos. No entanto, esta análise foi mais vasta no lote de ensaios finais.

É importante uma vez mais referir que houve uma alteração na potência de deposição, devido a um problema no gerador de *Sputtering*, tendo esta incrementado de 6 kW para 10 kW.

No lote de ensaios finais, realizou-se uma caracterização pormenorizada do revestimento e as conclusões mais relevantes são apresentadas na Tabela 51.

Tabela 51: Conclusões dos ensaios de caracterização realizados ao lote de EF.

Vertente estudada	Conclusão
Câmara climática	<ul style="list-style-type: none"> ○ As amostras com substrato PMMA fragmentaram, dado que o coeficiente de dilatação térmica é muito distinto do Cr; ○ As amostras que possuíam apenas verniz de proteção também sofreram fragmentação;

	<ul style="list-style-type: none"> ○ As peças que possuíam apenas resina de base, demonstraram uma irregularidade na superfície, associada à aplicação manual.
Adesão	<ul style="list-style-type: none"> ○ Verificou-se que as amostras que não possuem resina de base apresentam uma adesão satisfatória. Desta forma, concluiu-se que a base não promove a adesão como era esperada. ○ Por <i>Scratch</i> apurou-se que quanto maior o número de camadas, menor a adesão – tal como verificado em EP; ○ Observou-se uma fissuração por deformação de proa, definida como falha coesiva – tal como verificado em EP; ○ Não se confirma a eficiência da resina de base quanto à adesão; ○ Denota-se que a falha de adesão ocorre no substrato macio e não no revestimento, não se podendo comprovar a ineficiência do filme.
Análises elementares	<ul style="list-style-type: none"> ○ Não se verifica a presença de N, o que comprova a ausência de contaminações no revestimento, que poderiam advir de fugas na câmara de deposição– tal como comprovado em EP; ○ Não se verifica a presença de alumínio, proveniente do processo de evaporação, comprovando que a fase de plasma e de lavagem está a ser executada com sucesso – tal como comprovado em EP.
Espessura	<ul style="list-style-type: none"> ○ Verificou-se um incremento de 50% na espessura, comparando com EP, derivado ao aumento da potência de deposição de 6 kW para 10 kW; ○ Verificou-se alguma irregularidade na espessura da base e do verniz de proteção, pois a aplicação de ambos foi realizada manualmente.
Rugosidade	<ul style="list-style-type: none"> ○ Conclui-se que a base não é favorável à rugosidade, dado que com a aplicação manual se verificou o aparecimento de vales ou vazios; ○ Verificou-se também que a aplicação de verniz promoveu a uniformização da superfície; ○ O revestimento de Cr promove a homogeneidade da superfície e quanto maior é o número de camadas, menor é a rugosidade superficial – tal como comprovado em EP.
Resistência à Abrasão	<ul style="list-style-type: none"> ○ Os sulcos apresentados permitem concluir que estamos perante abrasão a 2 corpos; ○ A aplicação de base verificou-se vantajosa, promovendo a não agregação da alumina junto do substrato; ○ Os revestimentos estudados não possuem capacidade para suportar os esforços empregues, fragmentando nos primeiros ciclos.
Transmitância	<ul style="list-style-type: none"> ○ Quanto maior o número de camadas, menor a transmitância – tal como verificado em EP; ○ As transmitâncias obtidas neste lote impossibilitam a criação de peças óticas. Os valores foram imensamente baixos. Devido ao aumento da potência de deposição; ○ Para uma aplicação ótica, deve-se utilizar uma potência de deposição de 6 kW e 6 camadas de Cr – tendo também em conta os resultados de EP.

Em suma, para obtenção do revestimento com as propriedades desejadas, deve-se ter em conta os seguintes pontos:

- Os parâmetros de deposição devem ser mantidos tal como apresentados na Tabela 49;
- Não deve ser aplicada resina de base, sem verniz de proteção, dado não apresentar qualquer vantagem para o revestimento em questão;
- A aplicação de verniz de proteção é favorável para o revestimento quando aplicado em conjunto com a base.
- Mantendo a potência de deposição em 6 kW, efetuando a devida manutenção ao equipamento por forma a evitar contaminações e realizando a deposição de 6 camadas de Cr, é possível obter-se peças satisfatórias a nível estético e de propriedades óticas e mecânicas.

Pretende-se que o revestimento desenvolvido seja viável para o desenvolvimento de peças óticas, metalizadas à luz do dia e retro iluminadas. Posto isto, e toda a análise acima apresentada, é de referir que as capacidades óticas do revestimento devem ser estudadas mais amplamente, no entanto, aplicando os parâmetros propostos e reforçando que devem ser usados 6 kW para deposição, pode obter-se o revestimento pretendido, e as capacidades desejadas. Especificando, transmitância razoável, acima de 20%, boa adesão do revestimento, resistência mecânica a solicitações ligeiras e capacidade de suportar alterações climatéricas bruscas, todos estes fatores de acordo com normas vigorantes na indústria automóvel.

CONCLUSÕES

6.1 Principais contributos deste trabalho

6.2 Principais conclusões

6.3 Trabalhos futuros

6 CONCLUSÕES E PROPOSTAS DE TRABALHOS FUTUROS

6.1 Principais contributos deste trabalho

O trabalho aqui apresentado permitiu desenvolver revestimentos finos de crómio por *Sputtering* em peças poliméricas. Um dos principais contributos do presente trabalho foca-se no desenvolvimento de um revestimento de crómio puro através de um processo limpo, que não cria efluentes nem qualquer tipo de poluição, dada a sua realização em alto-vácuo.

Um dos focos primordiais da investigação aqui presente teve origem na regulamentação que determina a abolição do processo de eletrodeposição, nomeadamente, a cromagem química que gera efluentes de crómio duro, (denominado por crómio 6), o qual é extremamente poluente e nefasto para a saúde pública. O processo estudado no presente trabalho, apresenta todas as mais valias para ser um ótimo substituto à cromagem química.

O revestimento desenvolvido é facilmente aplicado em peças plásticas, no entanto, acredita-se que possa também ser aplicado nouro tipo de matérias-primas, dado que a complexidade das peças plásticas é baseada na baixa tensão superficial, a qual foi ultrapassada obtendo-se uma boa adesão.

Com o estudo efetuado, é possível perceber a homogeneidade do revestimento e a repetibilidade que é possível obter. Os filmes são extremamente lineares, tanto a nível estrutural como a nível da espessura, e estes fatores são muito favoráveis para um processo industrial.

Os resultados da caracterização ajudam a perceber qual o desempenho do filme a diversas solicitações e averiguou-se que, com substratos de PC e com 6 camadas de deposição, é possível produzir peças revestidas e ao mesmo tempo óticas, isto é, com uma transmitância satisfatória.

Este trabalho permitiu ainda que a organização adquirisse novo *know-how*, não só ao nível do processo de fabrico e das possibilidades comerciais que podem advir desta investigação, mas também, quanto à produção de revestimentos inovadores e distintos, que funcionem esteticamente e apresentem propriedades óticas.

6.2 Principais conclusões

Neste trabalho, o objetivo principal foca-se no desenvolvimento de filmes finos de crómio produzidos por *Sputtering* e respetiva caracterização, por forma a obter uma nova classe de produtos que apresentem superfícies com brilho metalizado e que

exibam boas propriedades mecânicas e químicas, seguindo padrões da indústria automóvel.

Para atingir o objetivo primordial foi necessário encontrar os parâmetros ideais ao processo de *Sputtering* e avaliar a relação entre a espessura de revestimento e a transmitância que os diferentes filmes permitem obter, assim como estudar as diferentes propriedades do revestimento.

Os filmes desenvolvidos foram produzidos em ambiente industrial, o que, apesar de implicar maiores exigências, pois nem todas as condições podem ser controladas de forma exata, permite perceber as dificuldades de produção reais.

As principais conclusões deste trabalho focam-se no tipo de produção que se conseguiu obter e nas valências do revestimento desenvolvido, sendo as seguintes:

- O processo utilizado, apesar de um tanto complexo, permite atingir a repetibilidade, obter peças uniformes, esteticamente agradáveis e uma produção em série, fatores estes extremamente positivos a nível comercial e que permite a disseminação de produtos distintos pela PAP;
- O processo produtivo em causa engloba uma produção limpa, dado não produzir quaisquer efluentes nem derivados de produtos, pois é realizado em alto-vácuo;
- Verificou-se que, de facto, o incremento da espessura do revestimento é linear, estando associada uma diminuição da rugosidade superficial e também um decréscimo da transmitância.
- Verificou-se que não havia qualquer contaminante nos revestimentos produzidos, sendo o alvo utilizado de crómio puro.
- Ao nível de adesão do revestimento, não se verificou qualquer problema, sendo que a mesma foi satisfatória e a nível quantitativo não apresentou qualquer destaque quando sujeito a solicitações;
- Quanto à sua resistência à abrasão, concluiu-se que não possui resistência necessária para suportar determinadas solicitações, em específico superiores a 50 ciclos de abrasão com carga de 0.2 N e partículas abrasivas de alumina. Deverá ser estudado um verniz de proteção que forneça estas propriedades.
- Quando sujeito a alterações climatéricas, verificou-se que o substrato de PMMA não é compatível com o revestimento de crómio, pelo que nestes casos se deve estudar pormenorizadamente a relação de coeficientes de expansão

entre o substrato e o revestimento. Este fator não foi problemático no caso do PC.

- Verificou-se que não existem vantagens na utilização de uma resina de base no caso do revestimento em questão, dado que a mesma tem a função de promover a adesão e, neste caso, não é um fator problemático, além de que esta aplicação se tornou desvantajosa para outras propriedades importantes do revestimento.

De forma sumária, verifica-se que as espessuras de Cr nas diferentes amostras que possuem o mesmo número de camadas é muito aproximada, para além de apresentar um crescimento linear positivo com o número de camadas. A espessura de verniz encontra-se dentro dos limites da especificação, ainda que apresente alguma dispersão entre amostras, inerente ao processo de aplicação manual. A espessura da base apresenta elevada dispersão e encontra-se fora dos limites da especificação. No entanto, foram aplicadas as camadas recomendadas pela ficha técnica.

Acredita-se que após todo o desenvolvimento e caracterização dos revestimentos, através de *Sputtering*, é possível produzir revestimentos de crómio em peças plásticas. No entanto, é notório que a resistência mecânica deste revestimento não será tão elevada como o obtido por cromagem química, mas, com a aplicação de um *hard coating* este aspeto poderá facilmente ser ultrapassado.

Relativamente à questão ótica das peças revestidas, verificou-se então que com uma potência de 6 kW e deposição de 6 camadas de Cr, é possível obter peças com transmitância satisfatória para o fim previsto.

Em suma, o estudo realizado permitiu compreender a parametrização ideal do processo de *Sputtering* para obtenção do revestimento desejado. Verificou-se que as propriedades do revestimento seguiam padrões da indústria automóvel, no entanto, devem ser realizados futuramente ensaios mais pormenorizados.

Relativamente à resistência do revestimento, deve ser abordado um verniz de proteção que ajude a diminuir o coeficiente de atrito, evitando que ocorra a fragmentação do filme quando exposto a solicitações mecânicas.

Desta forma, considera-se que se atingiram as condições para a obtenção de produtos que apresentem superfícies com brilho metalizado e boas propriedades mecânicas e químicas.

6.3 Trabalhos futuros

O trabalho desenvolvido permitiu obter novo e alargado *Know-how* quanto aos revestimentos finos de crómio em peças plásticas. No entanto, é certo que todas as investigações com limite temporal apertado têm lacunas e possíveis melhoramentos.

Os resultados obtidos nalguns casos não foram os esperados e abriram portas para novas questões.

Estando perante uma tecnologia emergente, podem ser trabalhados os pontos de melhoria de forma a tornar a mesma mais laboriosamente viável, e os seus produtos mais atrativos a nível comercial.

Posto isto, por forma a estudar o processo, perceber anomalias e trabalhar na sua viabilidade económica e produtiva, podem ser realizados trabalhos futuros com os seguintes enfoques:

- Estudo alargado dos revestimentos desenvolvidos, realização de novos e mais aprofundados testes de caracterização de forma a comprovar a viabilidade do revestimento;
- Análise de outros substratos poliméricos que possam funcionar com o revestimento de Cr;
- Estudo da resistência à abrasão dos filmes, impondo um menor número de ciclos, de forma a determinar de forma exata o rompimento do revestimento;
- Desenvolvimento de novos revestimentos utilizando a técnica de *Sputtering*, nomeadamente em bronze e cobre;
- Calcular o índice de aplicabilidade do revestimento, quer para aplicações unicamente estéticas, quer para aplicações óticas inclusive;
- Realizar um ensaio mais alargado quanto às propriedades óticas do revestimento e confirmar os parâmetros ideais para a obtenção dos revestimentos;
- Investigar possíveis vernizes de proteção que forneçam melhores propriedades mecânicas e de resistência ao revestimento.

**BIBLIOGRAFIA E OUTRAS FONTES
DE INFORMAÇÃO**

7 BIBLIOGRAFIA E OUTRAS FONTES DE INFORMAÇÃO

- [1] American Chemistry Council, "Regulamento (CE) nº 1907/2006 do Parlamento Europeu e do Conselho de 18 de Dezembro de 2006," *Jornal oficial da União Europeia* nº 396/3, 2011.
- [2] Bayer MaterialScience, *Part and Mold Design*. Germany, 2014.
- [3] V.Goodship, *Troubleshooting Injection Moulding*. United Kingdom Rapra Technology Limited, 2004.
- [4] Comissão das comunidades Europeias, *Análise Ambiental*, 2005.
- [5] Agência Portuguesa do Ambiente, *Regulamentação REACH*, 2006.
- [6] Hernández-Ortiz, Tim A. Osswald and Juan P., *Polymer processing - Modeling and Simulation*. Madison, USA: Hanser Gardner Publications, Inc., 2006.
- [7] V. Goodship, *Practical guide to injection moulding*. Shawbury , Reino Unido: Rapra Technology Limited and ARBURG Limited, 2004.
- [8] Love, V. Goodship and J.C., *Multi-Material Injection Moulding*. United Kingdom: RAPRA Technology Ltd., 2002.
- [9] Camila Diniz dos Santos, *PROJETO DE MOLDE PARA FABRICAÇÃO DE ENGRENAGENS PARA INJEÇÃO DE POLÍMEROS*, 2016.
- [10] B.L.Halpern, J.J. Schmitt, J.W. Golz, D.L. Johnson, D.T. McAvoy, J.Z. Zhang, *Society of Vacuum Coaters*, in *Proceedings of 35th Annual Technical Conference*, Baltimore, 1992.
- [11] Qi Yang, Zhongguo Zhao, Pengjian Gong, Hongwen Sun, Pingping Wu, Yajiang Huang and Xia Liao,(2017) *Effect os Process Temperatures on the Flow- Induced Crystallization os Isotactic Polypropylene Blends in Microinjection Molding* Industrial and Engineering Chemistry Research.
- [12] Yongsheng Ma Junyu Fu,(2019) *A method to predict early-ejected plastic part air-cooling behavior towards quality mold design and less molding cycle time*. Robotics and Computer Integrated Manufacturing.
- [13] Hendrick Schafer, Claudia Pretschuh, Oliver Bruggemann,(2019) *Reduction of cycle times in injection molding of PLA through bio-based nucleating agents*, European Polymer Journal.
- [14] Hong Seok Park, Dang Xuan Phuong, Saurabh kumar,(2019), *AI Based injection molding process for consistent product quality*. Procedia Manufacturing.
- [15] Sreedharan J and A.K. Jeevanantham, (2017) *Analysis of Shrinkages in ABS Injection Molding Parts for Automobile Applications*. Materials Today: Proceedings.
- [16] Gurjeet Singh, M.K. Pradhan, Ajay Verma, (2018) *Multi response optimization of injection moulding process parameters to reduce cycle time and warpage*, Proceedings.

- [17] Philipp Zimmermann and Volker Reichert,(2019) *Flexible Hot Runner Adapter Plates for Injection Molding Machines and their Potential for polymer development*. Ms-journal.
- [18] B. Zabala, X. Fernandez, J.C. Rodriguez, A. López-Ortega, E. Fuentes, R. Bayón, A. Igartua, F. Girot, (2019) *Mechanism-based wear models for plastic injection moulds*. Wear.
- [19] Suchana Jahan, Tong Wu, Yung Shin, Andres Tovar, Hazim El-Mounayri, (2019). *Thermo-fluid Topology Optimization and Experimental Study of Conformal Cooling Channels for 3D Printed Plastic Injection Molds*. Elsevier.
- [20] F. G. Galizia, W. ElMaraghy, H. ElMaraghy, M. Bortolini, C. Mora, (2019) *The evolution of molds in manufacturing: from rigid to flexible*. Elsevier.
- [21] Jiong Zhang, Alvin You Xiang Toh, Hao Wang, Wen Feng Lu and Jerry Ying Hsi Fuh, (2019). *Vibration-assisted conformal polishing of additively manufactured structured surface*. Journal of Mechanical Engineering Science.
- [22] Lukas Pilny, Giuliano Bissacco, (2019). *Development of on the machine process monitoring and control strategy in Robot Assisted Polishing*. Elsevier, CIRP Annals - Manufacturing Technology.
- [23] Z. Z. Tiantian Deng, Jianjun Li, Yibo Xiong, Jinyong Li,(2019), *Surface polishing of AISI 304 stainless steel micro plasma beam irradiation*. Elsevier, Applied Surface Science.
- [24] Jian Lu, Deqiang Wei, Rong Wang, Xinmeng Sui, Jingwei Yin, (2017). *Surface polishing and modification of 3Cr2Mo mold steel by electron beam irradiation*. Elsevier, vol. Vacuum.
- [25] Suchana A. Jahan, Tong Wu, Yi Zhang, Jing Zhang, Andres Tovar, Hazim Elmounayri, (2017). *Thermo-mechanical design optimization of conformal cooling channels using design of experiments approach*. Procedia Manufacturing, vol. 10, p. 14. 45th SME North American Manufacturing Research Conference, NAMRC 45, LA, USA
- [26] E. Vojnová, (2016). *The benefits of a conforming cooling systems the molds in injection moulding process*. Elsevier, Procedia Engineering 149, p. 9. International Conference on Manufacturing Engineering and Materials- ICMEM
- [27] Suchana A.Jahan and Hazim El-Mounayri, (2016). *Optimal conformal cooling channels in 3D Printed Dies for Plastic Injection Molding*. Procedia Manufacturing vol. 5, p. 13. 44th Proceedings of the North American Manufacturing Research Institution of SME.
- [28] Hong Seok Park e Dang Xuan Phuong, (2017). *Development of a smart plastic injection mold with conformal cooling channels*. Procedia Manufacturing, vol. 10, p. 12. 45th SME North American Manufacturing Research Conference, NAMRC 45, LA, USA
- [29] Venkatesh G. e Ravi Kumar Y., (2017). *Thermal Analysis for conformal cooling Channel*. Elsevier, vol. 4, p. 7. 5th International Conference of Materials Processing and Characterization
- [30] M. S. Luca Crema, Giovanni Lucchetta, (2017). *Thermal optimization of deterministic porous mold inserts for rapid heat cycle molding*. Elsevier, International Journal of Heat and Mass Transfer 109, p. 8.

- [31] Francisco José Gomes da Silva, (2001). *Revestimentos duros e ultra-duros executados no vácuo*.
- [32] P. M. Martin, (2009). *Handbook of deposition Technologies for Films and Coatings*. Elsevier, vol. Third Edition.
- [33] A. Reis, (2010). *Optimização do sistema MPCVD para deposição de filmes de diamante*.
- [34] R. Martinho, (2009). *Revestimentos PVD mono e multicamada para moldes utilizados na injeção de plásticos reforçados* Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, p. 175.
- [35] B. Berghaus, (1938). *Improvements in and Related to the Coating of articles by Means of Thermally Vapourized Material*. UK.
- [36] Francisco Silva, Andresa Baptista, Jacob Porteiro, José Míguez and Gustavo Pinto, (2018) *Sputtering Physical Vapour Deposition (PVD) Coatings: A Critical Review on Process Improvement and Market Trend Demands*. coatings, vol. 8, p. 22.
- [37] D.M. Mattox. (2003) *The foundations of Vacuum Coatings Technology*. Noyes Publications.
- [38] F. Silva, A. Baptista, J. Porteiro, J.L. Míguez, G. Pinto, L. Fernandes, (2018). *On the Physical Vapour Deposition (PVD): Evolution of Magnetron Sputtering Processes for Industrial Applications*. Procedia Manufacturing, vol. 17, p. 12, 2018. 28th FAIM 2018 - Columbus, OH, USA.
- [39] D. M. Mattox, (2010). *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*. William Andrew: Amsterdam, The Netherlands, p. 79.
- [40] A. A. Tracton, (2006). *Coatings Technology handbook*. CRC Press Taylor and Francis Group, USA.
- [41] M. Laurikaitis, J. Cyviene, J. Dudonis, (2005). *Deposition of nanocomposite Zr-ZrO₂ films by reactive*. Materials Science and Engineering vol. 118.
- [42] A. Ananth, Harish C. Barshilia, J. Khan, G. Srinivas, (2012). *Ar + H₂ Plasma etching for improved adhesion of PVD coatings on steel substrates*. Vacuum, vol. 86.
- [43] M. R. Figueiredo, M. Gassner, N. Schalk, R. Franz, C. Weiß, H. Rudigier, H. Holzschuh, W. Burgind, M. Pohler, C. Czettel, C. Mitterer, (2012). *Energy consumption and material fluxes in hard coating deposition processes*. Surfaces and Coatings Technology, vol. 299.
- [44] G. Ebersbach, B. Rother, H.M. Gabriel, (1999). *Substrate-rotation systems and productivity of industrial PVD processes*. Surface and Coatings Technology, vol. 116-119.
- [45] H. A. Jehn, B. Rother, H. M. Gabriel, (1996). *Multilayer hard coatings by coordinated substrate rotation modes in industrial PVD deposition systems*. Surface and Coatings Technology, vol. 86-87.
- [46] Fu-Chi Yang, X. Jiang, W. C. Chenc, J. W. Lee, C. L. Chang, (2017). *Effect of nitrogen-argon flow ratio on the microstructural and mechanical properties of AlCrN thin films prepared by high power impulse magnetron sputtering*. Surface and Coatings Technology, vol. 320.

- [47] V. Linss, (2016). *Comparison of the large-area reactive sputter processes of ZnO:Al and ITO using industrial size rotatable targets*. Surface and Coatings Technology, vol. 290.
- [48] N. Bagcivan, K. Bobzin, S. TheiB, (2013). *(Cr_{1-x}Al_x)N: A comparison of direct current, middle frequency pulsed and high power pulsed magnetron sputtering for injection*. Thin Solid Films, vol. 528.
- [49] F.J.G. Silva, A.P.M. Baptista, E. Pereira, V. Teixeira, Q. H. Fan , A. J. S. Fernandes , F.M. Costa, (2002). *Microwave plasma chemical vapour deposition diamond nucleation on ferrous substrates with Ti and Cr interlayers*. Diamond and Related Materials, vol. 11, p. 6.
- [50] R.P. Martinho, F.J.G. Silva, A.P.M. Baptista, (2007). *Wear behaviour of uncoated and diamond coated Si₃N₄ tools under severe turning conditions*. Wear, vol. 263.
- [51] R.P. Martinho, M.F.C. Andrade, F.J.G. Silva, R.J.D. Alexandre, A.P.M. Baptista, (2009). *Micro-abrasion wear behaviour of TiAlCrSiN nanostructured coatings*. Wear, vol. 267.
- [52] R. P. Martinho, F. J. G. Silva, R. J. D. Alexandre, and A. P. M. Baptista, (2011). *TiB₂ Nanostructured Coating for GFRP Injection Moulds*. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, vol. 11.
- [53] Jiupeng Song, Youyun Lian, Yanwei Lv, Junyong Liu, Yang Yu, Xiang Liu, Binyou Yan, Zhigang Chen, Zhigang Zhuang, Ximeng Zhao, Yang Qi, (2014). *Development of CVD-W coatings on CuCrZr and graphite substrates with a PVD intermediate layer*. Journal of Nuclear Materials, vol. 455.
- [54] Mário Vančo, Jan Krmela, Františka Pešlová, (2016). *The use of PVD coating on natural textile fibers*. Procedia Engineering, vol. 136, p. 5.
- [55] J.L. Clabel H. , Iram T. Awan, V.A.G. Rivera, I.C. Nogueira, M.A. Pereira-da-Silva, M. Siu Li, Ferreira S.O., E. Marega Jr., (2019). *Growth process and grain boundary defects in Er doped BaTiO₃ processed by EB-PVD: A study by XRD, FTIR, SEM and AFM*. Applied Surface Science, vol. 493, p. 12.
- [56] P.A. Mouche, C. Ang, T. Koyanagi, P. Doyle, Y. Katoh, (2019). *Characterization of PVD Cr, CrN and TiN coatings on SiC*. Journal of Nuclear Materials, vol. 527, p. 10.
- [57] L. Fernandes, F. J. G. Silva, O. C. Paiva, A. Baptista, G. Pinto, (2018). *Minimizing the Adhesion Effects in Food Packages Forming by the Use of Advanced Coatings*. Procedia Manufacturing, vol. 17, p. 9.
- [58] Jakub Sitek, Iwona Pasternak, Justyna Grzonka, Jan Sobieski, Jaroslaw Judek, Pawel Dabrowski, Mariusz Zdrojek, Wlodek Strupinski, (2019). *Impact of germanium substrate orientation on morphological and structural properties of graphene grown by CVD method*. Journal Pre-proof, p. 24.
- [59] Kedong Zhang, Jianxin Deng, Xuhong Guo, Lining Sun, Shuting Lei, (2018). *Study of adhesion and tribological behavior of PVD TiAlN coatings with a multi-scale textured substrate surface*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, vol. 72, p. 14.
- [60] Holger Hoche, Casper Pusch, Matthias Oechsner, (2018). *Establishing PVD-coatings for the corrosion protection of mild steel substrates for complex tribological and corrosive stresses*. Surface and Coatings Technology, p. 10.

- [61] Rodianah Alias, Reza Mahmoodian, Krishnamurithy Genasan, Vellasamy K.M., Mohd, Hamdi Abd Shukor, Tunku Kamarul, (2019). *Mechanical, antibacterial, and biocompatibility mechanism of PVD grown silver–tantalum-oxide-based nanostructured thin film on stainless steel 316L for surgical applications*. Journal Pre-proof, p. 54.
- [62] A.A. Voznesenskaya, A.V. Zhdanov, L.V. Belyaev, (2019). *Deposition of carbon coatings by PVD-methods on polyurethane*. Materials Today: Proceedings, p. 4.
- [63] Shahab Sharifi Malvajardi, Ahmad Sharifi, Malvajardi, Majid Ghanaatshoar, (2019). *Protection of CK45 carbon steel tillage tools using TiN coating deposited by an arc-PVD method*. Ceramics International, p. 16.
- [64] A. Ebach-Stahl, M. Fröhlich, (2019). *Lifetime study of sputtered PtAl coating on γ -TiAl with and without TBC topcoat at high temperatures*. Surface and Coatings Technology, vol. 377, p. 8.
- [65] Konstantin S. Selivanov, Anatoly M. Smyslov, Yuri M. Dyblenko, Irina P. Semenova, (2019). *Erosive wear behavior of Ti/Ti(V,Zr)N multilayered PVD coatings for Ti-6Al-4V alloy*. Wear, p. 20.
- [66] S. Sabooni, E. Galinmoghaddam, M. Ahmadi, R.J. Westerwaal, J. van de Langkruis, E. Zoestbergen, J.Th.M. De Hosson, Y.T. Pei, (2019). *Microstructure and adhesion strength quantification of PVD bi-layered ZnMg-Zn coatings on DP800 steel*. Surface and Coatings Technology, vol. 359, p. 12.
- [67] Ali Obeydavi, Ali Shafyei, Ahmad Rezaeian, Parviz Kameli, Jyh-Wei Lee, (2020) *Microstructure, mechanical properties and corrosion performance of Fe₄₄Cr₁₅Mo₁₄Co₇C₁₀B₅Si₅ thin film metallic glass deposited by DC magnetron sputtering*. Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 527, p. 17.
- [68] Haroon Rashid, Kazi Sajedur Rahman, Mohammad Istiaque Hossain, Ammar Ahmed Nasser, Fahhad H. Alharbi, M. Akhtaruzzaman, Nowshad Amin, (2019). *Physical and electrical properties of molybdenum thin films grown by DC magnetron sputtering for photovoltaic application*. Results in Physics, vol. 14, p. 7.
- [69] J.O. Berumen, T. De la Mora, N. López-Perrusquia, I. Jiménez-Palomar, S. Muhl, C. Hernández-Navarro, E. García, (2019). *Structural, chemical and mechanical study of TiAlV film on UHMWPE produced by DC magnetron sputtering*. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, vol. 93, p. 8.
- [70] V.S. Sergevnin, I.V. Blinkov, A.O. Volkhonskii, D.S. Belov, A.V. Chernogor, (2019). *Structure formation of adaptive arc-PVD Ti-Al-Mo-N and Ti-Al-Mo-Ni-N coatings and their wear-resistance under various friction conditions*. Surface and Coatings Technology, p. 6.
- [71] D.A.R. Fernandez, B.S.S. Brito, I.A.D. Santos, V.F.D. Soares, A.R. Terto, G.B. de Oliveira, R. Hubler, W.W. Batista, E.K. Tentardini, (2020). *Effect of hafnium contaminant present in zirconium targets on sputter deposited ZrN thin films*. Nuclear Inst. and Methods in Physics Research B, vol. 462, p. 5.
- [72] E. Miorin, F. Montagner, V. Zin, D. Giuranno, E. Ricci, M. Pedroni, V. Spampinato, E. Vassallo, S.M. Deambrosis, (2019). *Al rich PVD protective coatings: A promising approach to prevent T91 steel corrosion in stagnant liquid lead*. Surface and Coatings Technology, vol. 377, p. 12.

- [73] *Paints and Varnishes - Cross-cut test I*. Standard Norma - ISO 2409, 2007.
- [74] F.J.G. Silva, A.J.S. Fernandes, F.M. Costa, V. Teixeira, A.P.M. Baptista, E. Pereira, (2003). *Tribological behaviour of CVD diamond films on steel substrates*. *Wear*, vol. 255, p. 8.
- [75] F.J.G. Silva, A.J.S. Fernandes, F.M. Costa, A.P.M. Baptista, E. Pereira, (2005). *Unstressed PACVD diamond films on steel pre-coated with a composite multilayer*. *Surface and Coatings Technology*, vol. 191, p. 6.
- [76] F. G. Silva, M. A. Neto, A. J. S. Fernandes, F. M. Costa, F. J. Oliveira, and R. F. Silva, (2009). *Adhesion and Wear Behaviour of NCD Coatings on Si3N4 by Micro-Abrasion Tests*. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* vol. 9.
- [77] R. P. Martinho, F. J. G. Silva, C. Martins and H. Lopes, (2019). *Comparative study of PVD and CVD cutting tools performance in milling of duplex stainless steel*. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology* p. 17.
- [78] Francisco José Gomes Silva, Rui Pedro Martinho, Carlos Martins, Hernâni Lopes and Ronny Miguel Gouveia, (2019). *Machining GX2CrNiMoN26-7-4 DSS Alloy: Wear Analysis of TiAlN and TiCN/Al2O3/TiN Coated Carbide Tools Behavior in Rough End Milling Operations*. *Coatings*, vol. 9, p. 21.
- [79] Oswaldo Cascudo, José Fernandes, Tatiane dos Santos e Helena Carasek, (2018). *Contribution to nanostructural characterization of cement pastes by the technique of Atomic Force Microscopy*. *Matéria*, vol. 23.
- [80] Francisco Silva, Rui Martinho, Maria Andrade, António Baptista and Ricardo Alexandre, (2017). *Improving the Wear Resistance of Moulds for the Injection of Glass Fibre-Reinforced Plastics Using PVD Coatings: A Comparative Study*. *Coatings*, vol. 7, p. 11.
- [81] Ronny M. Gouveia, F. J. G. Silva, Pedro Reis and A. P. M. Baptista, (2016). *Machining Duplex Stainless Steel: Comparative Study Regarding End Mill Coated Tools*. *coatings*, vol. 6.
- [82] Scardi P., Leoni M., D’Incau M., (2004). *X-ray analysis of texture domains in nonhomogeneous thin films deposited by physical vapour deposition*. *Thin Solid Films*, vol. 467.
- [83] Su Y.L., Yao S.H., Wei C.S., Kao W.H., Wu C.T., (1999). *Influence of single- and multilayer TiN films on the axial tension and fatigue performance of AISI 1045 steel*. *Thin Solid Films* vol. 338.
- [84] F.J.G. Silva , A.J.S. Fernandes, F.M. Costa , A.P.M. Baptista , E. Pereira, (2004). *A new interlayer approach for CVD diamond coating of steel substrates*. *Diamond and Related Materials*, vol. 13, p. 6.
- [85] BULL S.J., (1991). *Failure modes in scratch adhesion testing*. *Surface and Coatings Technology*, vol. 50.
- [86] Rodrigo A., Ichimura H., (2001). *Analytical correlation of hardness and scratch adhesion for hard films*. *Surface and Coatings Technology*, vol. 148.
- [87] Technical committee RPI/13. British Standard- BS EN 1071-3:2005. *Advanced technical ceramic - Methods of test for ceramic coatings, Part 3: Determination of adhesion and other mechanical failure modes by scratch test* (2005).

-
- [88] Holmberg K., Matthews A., (1994). *Coatings Tribology - Properties Techniques and Applications in Surface Engineering*. Elsevier, vol. Tribology Series - 28.
- [89] Central de Normas Volkswagen AG. *Peças Automotivas- Teste de resistência à alternância de clima- PV1200*. 2004.
- [90] Evonik Performance Materials GmbH. *PLEXIGLAS 8N - Product information*. ed, 2015.
- [91] SABIC Innovative Plastics Company, *Lexan* Resin 143R*. ed, 2009.
- [92] SIAD, (2020). Ficha de segurança do Argon N^oCE: 231-147-0.
- [93] Kolzer S.r.l., (2019). *Certificate of Analysis Chromium Target*.
- [94] arsonsi industrial coatings, (2017). *VERNICE TRASPARENTE UV 21842 (CLEAR COAT UV 21842)*.
- [95] arsonsi industrial coatings, (2017). *VERNICE TRASPARENTE UV 32019 (CLEAR COAT UV 32019)*.
- [96] Liliana Fernandes, Francisco Silva and Ricardo Alexandre, (2019). *Study of TiAlN PVD Coating on Stamping Dies Used in Tinsplate Food Package Production*. *Micromachines*, vol. 10, p. 16.