



**Cátia Sofia  
Castanheira dos  
Santos**

**Análise do fluxo polimérico em micro cavidades  
revestidas com diamante**





**Cátia Sofia  
Castanheira dos  
Santos**

## **Análise do fluxo polimérico em micro cavidades revestidas com diamante**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Mecânica, realizada sob orientação científica do Doutor Victor Fernando Santos Neto, Investigador do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Aveiro e da Professora Doutora Mónica Sandra Abrantes de Oliveira Correia, Professora Auxiliar do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Aveiro

Trabalho parcialmente realizado com o apoio financeiro do programa INTERREG IV - SUDOE, através do projeto CarbonInspired 2.0 - Rede de integração e transferência de produtos de alto valor agregado com base em nanopartículas para indústria do espaço SUDOE (SOE4/P1/E793)





## **Júri**

Presidente

**Professor Doutor Robertt Angelo Fontes Valente**

Professor Auxiliar, Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Aveiro.

Arguente

**Doutor Joel Oliveira Correia Vasco**

Professor Adjunto do Departamento de Engenharia Mecânica da Escola Superior de Tecnologia e Gestão de Leiria. Instituto Politécnico de Leiria.

Orientador

**Doutor Victor Fernando Santos Neto**

Investigador TEMA, Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Aveiro.



## **Agradecimentos**

Um muito obrigado ao Doutor Victor Neto pela disponibilidade, orientação e motivação, por todos os ensinamentos transmitidos ao longo deste ano e por acreditar sempre nas minhas capacidades. Agradeço à Professora Doutora Mónica Oliveira por todos os ensinamentos ao longo destes 5 anos.

Agradeço ao Mestre Raul Simões pela sua disponibilidade e ajuda no desenvolvimento do procedimento experimental. Agradeço ao Eng. Jorge Monteiro (Técnico Superior do Departamento de Física, Universidade de Aveiro) por me ter disponibilizado todas as condições necessárias para análise das micro-peças.

Agradeço ao Professor Doutor António Pouzada e ao Professor Doutor António Pontes por me disponibilizarem todas as condições necessárias para a realização do meu procedimento experimental no Departamento de Engenharia de Polímeros da Escola de Engenharia da Universidade do Minho. Agradeço também ao Sérgio (estudante de Mestrado Integrado em Engenharia de Polímeros da Escola de Engenharia de Polímeros) pela sua disponibilidade e ajuda no desenvolvimento do procedimento experimental.

Agradeço à empresa Famolde (Marinha Grande) por fornecer o bloco de micromoldação necessário à realização deste projeto. Agradeço também à empresa PRIREV (Vagos) por efetuar tão prontamente a deposição do nítreto de cromo no bloco de micromoldação.

Agradeço aos meus colegas e amigos de Engenharia Mecânica que conheci ao longo destes 5 anos, por toda ajuda e momentos vividos, sem eles esta etapa da minha vida não seria tão especial.

Ao meu namorado por estar presente em todos os momentos importantes e por ter sido um grande apoio nos momentos em que me senti menos motivada.

Aos meus tios Esmeraldo Antunes e Isabel Castanheira por acreditarem e apoiarem-me constantemente nesta etapa tão importante da minha vida. Agradeço à minha prima Patrícia Neves pelo seu contributo. À minha família.

Por fim, um grande agradecimento aos meus pais por todo o carinho, apoio e dedicação ao longo de toda a minha vida. Sem eles nada disto seria possível.





## palavras-chave

Moldação por injeção, microinjeção de termoplásticos, micro-peças, fluxo polimérico, diamante, revestimentos, deposição química a partir da fase de vapor, filamento quente.

## Resumo

Com o aumento da produção de micro-componentes é necessário vencer vários desafios tecnológicos presentes na adaptação do processo de moldação por injeção: desgaste da ferramenta moldante, elevada influência do mecanismo de transferência de calor, razão de aspecto das cavidades a preencher, reologia do material à escala micrométrica, entre outros. Uma possível solução passa por aplicar sistemas de revestimento avançados que contenham elevada dureza, elevada condutividade térmica, elevada capacidade de resistência ao choque térmico e baixo coeficiente de atrito.

Neste trabalho, um postigo microestruturado foi revestido com nitreto de crómio (comercial) numa das vias de moldação e revestido com nanodiamante na via oposta, através de uma metodologia adequada e da tecnologia deposição química a partir da fase de vapor por filamento quente (HFCVD). Este postigo foi posteriormente utilizado para a produção de micro-peças de polipropileno, com o objetivo de se analisar a posição relativa da linha de soldadura e, assim, avaliar o fluxo do polímero semicristalino fundido nas micro-cavidades.

Numa primeira fase, analisaram-se através das técnicas de caracterização SEM e espectroscopia de Raman, a morfologia, a qualidade e as tensões presentes no filme de diamante obtido. Concluiu-se, que o tamanho médio dos grãos do filme de diamante é cerca de 100 nm, em que os seus cristais são homogéneos, formando um filme praticamente coalescente. O revestimento apresenta um espectro de Raman típico de um filme de diamante nanocristalino, contudo indicia estar sujeito à tração, por influência de fases não diamante nas fronteiras de grão. Parâmetros como o baixo fluxo de hidrogénio durante a deposição ou a baixa temperatura do substrato podem ter influenciado a qualidade e as tensões presentes no filme obtido.

Por fim, analisou-se a posição das linhas de soldadura. Através do bloco de moldação com filme de diamante, apurou-se que a temperatura do fundido é a variável que maior influência tem sobre o avanço da frente de enchimento. A frente de enchimento parece beneficiar do revestimento, podendo tirar-se partido de condições de processamento mais controladas. Logo o diamante pode atuar como um "buffer" (amortecedor) de calor, enfraquecendo a influência do mecanismo de transferência de calor na interface polímero/molde na fase de enchimento da cavidade, permitindo um projeto do sistema de controlo de temperatura menos agressivo.



**keywords**

Injection molding, microinjection of thermoplastics, micro-parts, polymeric flow, diamond, coatings, chemical vapour deposition, hot filament.

**Abstract**

With the increase of the production of micro components, it is necessary to overcome various technological challenges existing in the adaptation of the injection molding process: the wear of the molding tool, high influence of the heat transfer mechanism, the aspect ratio of the cavities to fill, the rheology of the material in micrometer scale and among others. One possible solution is to implement advanced coating systems presenting high hardness, high thermal conductivity, high thermal shock capacity and low friction coefficient.

In this work, a molding insert was coated with a commercial chromium nitride film in a molding pathway and coated with a nanocrystalline diamond film in the opposite pathway, using appropriate methodology and Hot Filament Chemical Vapor Deposition (HFCVD) technology. This insert was after used for the production of polypropylene micro-parts, with the scope of analyzing the relative position of the welding line, and therefore, evaluate the semicrystalline polymeric melt flow in the microcavities.

Initially, the morphology, the quality and the stress present in the obtained diamond film were analysed using Scanning Electron Microscopy (SEM) and Raman spectroscopy characterization techniques. It was concluded that the average grain size of diamond film is about 100 nm, in which their crystals are homogeneous, forming an almost coalescent film. The coating presents a typical Raman spectrum of a nanocrystalline diamond film, but seems to be subjected to tensile stress due to the influence of non-diamond phases at the grain boundaries. A low flow of hydrogen during the deposition stage or the low substrate deposition temperature may have influenced these results.

Lastly, the position of the welding lines was analyzed. Through the molding block with the diamond film, it was found that the melt temperature is the variable that has the greatest influence on the advance of the front flow. The front flow appears to benefit from the coating, leading to a more controlled processing conditions. Therefore, the diamond can act as a heat buffer, weakening the influence of the heat transfer mechanism on the polymer/mould interface at the flow stage, allowing a less aggressive design of the temperature control system.



# Conteúdo

<b>Conteúdo</b>	<b>i</b>
<b>Lista de Figuras</b>	<b>v</b>
<b>Lista de Tabelas</b>	<b>ix</b>
<b>Lista de símbolos</b>	<b>xi</b>
<b>1 Introdução</b>	<b>1</b>
1.1 Enquadramento e Apresentação do Problema . . . . .	1
1.2 Objetivos . . . . .	1
1.3 Conteúdos da dissertação . . . . .	2
<b>2 Estado de arte</b>	<b>3</b>
2.1 Moldação por injeção . . . . .	3
2.2 Microinjeção . . . . .	5
2.2.1 Processo variotérmico . . . . .	7
2.2.2 Materiais . . . . .	8
2.3 Linhas de soldadura . . . . .	10
2.4 Superfícies . . . . .	11
2.4.1 Desgaste das superfícies em microinjeção de termoplásticos . . . . .	11
2.5 Tratamentos de superfícies . . . . .	12
2.6 Diamante . . . . .	12
2.7 Diamante CVD . . . . .	14
2.7.1 Propriedades do diamante CVD . . . . .	15
2.8 Filmes de diamante . . . . .	18
2.8.1 Tamanho da cristalite . . . . .	19
2.8.2 Nucleação . . . . .	20
2.9 CVD por Filamento quente (HFCVD) . . . . .	21
2.9.1 Deposição de diamante em substratos de aço . . . . .	26

2.9.2	Deposição de diamante em substratos de aço com CrN como camada intermédia . . . . .	27
<b>3</b>	<b>Procedimento Experimental</b>	<b>29</b>
3.1	Bloco de moldação . . . . .	29
3.2	Revestimento de nitreto de crómio . . . . .	30
3.3	Aplicação da máscara . . . . .	31
3.4	Pré-tratamento . . . . .	32
3.5	Deposição do filme de diamante . . . . .	33
3.5.1	Equipamento de deposição . . . . .	33
3.5.2	Tipo de filamento utilizado e condições de deposição . . . . .	34
3.6	Caracterização dos Filmes . . . . .	36
3.6.1	Microscopia . . . . .	36
3.6.2	Espetroscopia de Raman . . . . .	37
3.6.3	Espetroscopia de Raman - filmes de diamante . . . . .	38
3.6.4	Tensões residuais nos filmes de diamante . . . . .	40
3.7	Microinjeção do termoplástico . . . . .	42
3.7.1	Material . . . . .	43
3.7.2	Equipamento . . . . .	44
3.7.3	Condições do processo de injeção . . . . .	46
3.8	Caracterização das peças . . . . .	47
3.8.1	Microscopia ótica de luz polarizada . . . . .	47
<b>4</b>	<b>Análise e discussão dos resultados</b>	<b>49</b>
4.1	Condições de deposição para o crescimento do filme de diamante nanocristalino	49
4.1.1	Resultados SEM . . . . .	50
4.1.2	Resultados - Espetroscopia de Raman . . . . .	50
4.1.3	Tensões presentes no filme de diamante . . . . .	52
4.2	Análise das micro-peças . . . . .	53
4.2.1	Micro-peças: acabamentos superficiais . . . . .	55
4.2.2	Micro-peças: filme de diamante . . . . .	58
<b>5</b>	<b>Conclusões</b>	<b>63</b>
5.1	Filme de diamante . . . . .	63
5.2	Micro-peças . . . . .	64
5.3	Trabalhos futuros . . . . .	64
	<b>Referências</b>	<b>67</b>

<b>A</b>	<b>Desenho técnico do bloco de moldação (revestimento)</b>	<b>73</b>
<b>B</b>	<b>Desenho técnico da micro-peça</b>	<b>77</b>
<b>C</b>	<b>Desenho técnico do bloco de moldação (acabamentos)</b>	<b>81</b>
<b>D</b>	<b>Gráficos - Linha de soldadura</b>	<b>85</b>
D.1	Linha de soldadura - Bloco de moldação com acabamentos superficiais . . . .	86
D.2	Linha de soldadura - Bloco de moldação com revestimento de filme de diamante numa das vias de moldação . . . . .	88





# Lista de Figuras

2.1	Esquema representativo do processo de moldação por injeção. . . . .	4
2.2	Esquema representativo do processo de microinjeção. . . . .	6
2.3	Gráfico representativo da variação da temperatura do molde utilizando-se o Processo Variotérmico na microinjeção. . . . .	8
2.4	Simulação de uma linha de soldadura numa micro-peça no <i>software</i> Autodesk Moldflow Synergy 2012. . . . .	11
2.5	Esquema representativo da célula unitária da rede de diamante. . . . .	13
2.6	Diagrama de fases do carbono. . . . .	14
2.7	Reações dentro da câmara de CVD. . . . .	15
2.8	Gráfico representativo da condutividade térmica do diamante CVD e de outros materiais. . . . .	17
2.9	Valores experimentais do Módulo de Young de filmes de diamante policristalinos obtidos por CVD em função da espessura do filme. . . . .	18
2.10	Varição relativa do módulo de Young com a temperatura. . . . .	18
2.11	Representação esquemática do crescimento dos filmes NCD e MCD em função da densidade de nucleação primária e da taxa de nucleação secundária. . . . .	21
2.12	Representação esquemática de um reator HFCVD. . . . .	22
2.13	Diagrama do processo físico e químico do HFCVD. . . . .	23
2.14	Gráfico representativo da influência da temperatura do filamento e da pressão do gás na produção de hidrogénio atómico. . . . .	24
2.15	Esquema representativo da estrutura química do Nitreto de Crómio. . . . .	28
3.1	Bloco de moldação. . . . .	29
3.2	Representação da micro-peça modelada no <i>software</i> CATIA V5R19. . . . .	30
3.3	Equipamento utilizado no revestimento do CrN. . . . .	31

3.4	Aplicação da primeira máscara: Bloco de moldação com parafilme de plástico numa das vias de moldação . . . . .	32
3.5	Representação prática da seguinte metodologia: a) Aplicação da cera preta sobre a superfície do bloco de moldação; b) Bloco de moldação com a primeira máscara removida, revelando a superfície a ser revestida. . . . .	32
3.6	Reator HFCVD utilizado para efetuar a deposição do filme de diamante nanocristalino. . . . .	33
3.7	Representação do bloco de moldação com os 3 filamentos colocados horizontalmente. . . . .	34
3.8	Esboço das etapas necessárias para se alcançar o filme de diamante em uma das vias de moldação: a) Bloco de moldação sem revestimento. b) Localização da máscara 1 (máscara de parafilme). c) Aplicação da segunda máscara na superfície moldante (cera preta). d) Máscara 1 removida, revelando a superfície a ser revestida. e) Após o <i>seeding</i> , remove-se a cera preta. f) Bloco de moldação após o processo de deposição - filme de diamante. . . . .	35
3.9	Princípio de funcionamento do microscópio SEM. . . . .	36
3.10	Imagem do microscópio eletrônico com emissão por efeito de campo Hitachi-S4100. . . . .	37
3.11	Esquema da troca de energia existente no espectro de Raman. . . . .	38
3.12	Vista isométrica modelada no <i>software</i> CATIA V5R19 dos blocos de moldação: a) Bloco de moldação que possui filme de diamante em uma das vias de moldação; b) Bloco de moldação que possui diferentes acabamentos superficiais em cada uma das vias. . . . .	42
3.13	Imagem dos dois blocos de moldação dispostos no molde. . . . .	43
3.14	Representação dos processos utilizados na produção das vias de moldação do segundo bloco de moldação. . . . .	43
3.15	Máquina de microinjeção por moldação Dr. Boy 12 A. . . . .	45
3.16	Painel de controlo externo. . . . .	45
3.17	Ligações elétricas e sensores presentes no molde, quando este se encontra na máquina de microinjeção. . . . .	46
3.18	Imagem do Microscópio ótico <i>Olympus BH2</i> . . . . .	47
4.1	Imagens de SEM da superfície após aplicação do revestimento. . . . .	50
4.2	Espectro de Raman e Desconvolução . . . . .	51
4.3	Micro-peças analisadas ao Microscópio ótico de luz polarizada: a) Micro-peça produzida a partir do bloco de moldação com acabamentos superficiais diferentes em cada via de moldação; b) Micro-peça produzida a partir do bloco de moldação com filme de diamante em uma das vias de moldação. . . . .	53

4.4	Imagens obtidas ao Microscópio ótico das micro-peças produzidas para DOE1, DOE2, DOE3, DOE4. . . . .	55
4.5	Imagens obtidas ao Microscópio ótico das micro-peças produzidas para DOE5, DOE6, DOE7, DOE8. . . . .	56
4.6	Imagem de uma micro-peça ao microscópio ótico de luz polarizada com o sistema de eixos considerado . . . . .	57
4.7	Localização média das linhas de soldadura para cada experiência . . . . .	57
4.8	Imagens obtidas ao Microscópio ótico das micro-peças produzidas para DOE1 e DOE2. . . . .	58
4.9	Imagens obtidas ao Microscópio ótico das micro-peças produzidas para DOE3, DOE4, DOE5 e DOE6. . . . .	59
4.10	Imagens obtidas ao Microscópio ótico das micro-peças produzidas para DOE7 e DOE8. . . . .	60
4.11	Imagem de uma micro-peça produzida a partir bloco de moldação com uma via de moldação revestida com filme de diamante com o sistema de eixos considerado	60
4.12	Localização média das linhas de soldadura para cada experiência . . . . .	61



# Lista de Tabelas

2.1	Propriedades de alguns termoplásticos utilizados no processo de microinjeção.	10
2.2	Propriedades do diamante CVD. . . . .	16
2.3	Algumas características dos filmes MCD, NCD e UNCD. . . . .	19
2.4	Propriedades dos materiais utilizados como filamentos no reator HFCVD . . .	25
2.5	Resumo representativo de como o ferro e o carbono se difundem perante diferentes materiais. . . . .	27
3.1	Composição química do Aço AISI P20. . . . .	30
3.2	Principais propriedades do aço AISI P20. . . . .	30
3.3	Dados técnicos do Revestimento de Nitreto de Crómio. . . . .	31
3.4	Condições de Deposição. . . . .	34
3.5	Características do espectro de Raman para diferentes bandas. . . . .	39
3.6	Dados técnicos do Polipropileno HP500N. . . . .	44
3.7	Caraterísticas da Máquina de moldação por injeção Dr.Boy 12 A. . . . .	44
3.8	Condições do processo de injeção. . . . .	46
3.9	Detalhes da experiência DOE. . . . .	47
4.1	Variação da temperatura do substrato, da tensão dos filamentos e da intensidade de corrente do filamento ao longo das 14 horas de deposição . . . . .	50
4.2	Dados correspondentes ao Espectro de Raman da amostra. . . . .	51



# Lista de símbolos

## Acrónimos

CVD	Chemical Vapour Deposition (Deposição química na fase de vapor)
COC	Copolímero cicloolefina
COP	Copolímero olefina
DRX	X-Ray Diffraction (Difração de Raios-X)
EDS	Energie Dispersive X-Ray Spectroscopy (Espetroscopia de Dispersão de Energia)
EPI	Emulsion Polymer Isocyanate(Emusão de isocianato polimérico)
HDPE	High Density Polyethylene (Polietileno de alta densidade)
HFCVD	Hot Filament Chemical Vapour Deposition (CVD por filamento quente)
LACVD	Laser Assited Chemical Vapour Deposition (CVD assistido por laser)
LCP	Liquid Crystal Polymer (Polímero de Cristal Líquido)
LPDE	Low Density Polyethylene (Polietileno de baixa densidade)
MCD	Micro crystalline diamond (Diamante microcristalino)
MWCVD	Microwave Plasma Chemical Vapour Deposition (CVD assistido por microondas)
NCD	Nanocrystalline diamond (Diamante nanocristalino)
PA	Polyamide (Poliamida)
PAI	Polyamide-imide (Poliamida-imida)
PBT	Polybutylene terephthalate (Polibutileno tereftalato)
PC	Polycarbonate (Policarbonato)
PDMS	Polydimethylsiloxane (Polidimetilsiloxano)
PE	Polyethylene (Polietileno)
PEEK	Polyether ether ketone (Polietenétercetona)
PEI	Polyethylenimine (Polietilenimina)
PI	Polyimide (Poliimida)
PMMA	Poly(methyl methacrylate) (Poli(metacrilato de metilo))
POM	Poly(oxymethylene) (Poli(oximetileno))
PP	Polypropylene (Polipropileno)
PPE	Polyphenylene ether (Polifenilenoéter)
PS	Polystyrene (Poliestireno)
PSU	Polysulfone (Polisulfona)
PVD	Physical Vapour Deposition (Deposição física na Fase de Vapor)
RFCVD	Radio Frequency Chemical Vapour Deposition (CVD assistido por rádio frequência)
SEM	Scanning Electron Microscopy (Microscopia Eletrónica de Varrimento de Eletrões)
UNCD	Ultrananocrystalline Diamond (Diamante ultra-nanocristalino)

**Letras Romanas**

$T_g$	Temperatura de transição vítrea
$T_m$	Temperatura do molde
E	Módulo de Young
$N_d$	Densidade de nucleação
$N_r$	Taxa de nucleação
$f_q$	Proporção de diamante
A	Área
$I_d$	Intensidade do pico de diamante
$I_{glc}$	Intensidade do pico de grafite
$E_d$	Módulo de Young do diamante
$\nu_d$	Coefficiente de poisson do diamante
d	Tamanho médio dos grãos

**Letras Gregas**

$\alpha$	Coefficiente de expansão térmica
$\rho$	Densidade
$\theta_D$	Temperatura de Debye
$\sigma_{th}$	Tensão térmica
$\alpha_f$	Coefficiente de expansão térmica do filme de diamante
$\alpha_s$	Coefficiente de expansão térmica do substrato
$\alpha_d$	Coefficiente de expansão térmica do diamante
$\alpha_{Si}$	Coefficiente de expansão térmica do silício
$\alpha_{CrN}$	Coefficiente de expansão térmica do cloreto de cromo
$\sigma_{in}$	Tensão intrínseca do filme
$\delta$	Relaxamento constrangido constante da rede de diamante
$\sigma_t$	Tensão residual teórica do filme de diamante
$\sigma_s$	Tensão Biaxial
$\nu_s$	Desvio máximo do singlet no espectro
$\nu_d$	Desvio máximo do duplicado no espectro
$\sigma_{pr}$	Tensão residual prática do filme

**Unidades de Conversão**

Pressão	1 Torr=133.3224 Pa
Fluxo	1 sccm=1ml/min
Temperatura	0°C=273.15 K



---

**Elementos e compostos químicos**

<i>Ar</i>	Árgon
<i>H<sub>2</sub></i>	Hidrogénio
<i>H*</i>	Radical do hidrogénio atómico
<i>CH<sub>3</sub></i>	Metilo
<i>CH<sub>3</sub>*</i>	Radical de metilo
<i>CH<sub>3</sub></i>	Metano
<i>Cr</i>	Crómio
<i>Fe</i>	Ferro
<i>CrN</i>	Nitreto de Crómio
<i>Re</i>	Rénio
<i>Ta</i>	Tântalo
<i>W</i>	Tungsténio
<i>Fe<sub>3</sub>C</i>	Carboneto de Ferro
<i>Si</i>	Silício
<i>Ti</i>	Titânio
<i>SiC</i>	Carboneto de Silício
<i>WC</i>	Carboneto de Tungsténio
<i>Co</i>	Cobalto
<i>Ni</i>	Níquel
<i>Cu</i>	Cobre
<i>Au</i>	Ouro
<i>NH<sub>3</sub></i>	Amoníaco



# Capítulo 1

## Introdução

### 1.1 Enquadramento e Apresentação do Problema

A moldação por injeção de termoplásticos é um processo que se tem desenvolvido em larga escala nos últimos anos, sendo atualmente aplicado na indústria automóvel, alimentar, médica e eletrónica. Contudo a crescente miniaturização dos sistemas tecnológicos faz com que seja necessário a adaptação do processo de moldação por injeção de termoplásticos, com o objetivo de conseguir-se a produção de micro-componentes e assim estender esta nova tecnologia à indústria de moldes em Portugal, aumentando a competitividade entre os setores produtivos e abrindo novos mercados. No entanto, a produção de micro-componentes poliméricos através da moldação por injeção reveste-se ainda de desafios tecnológicos que são necessários ultrapassar para que esta tecnologia possa ser utilizada em larga escala.

A simples miniaturização do processo do sistema da moldação por injeção não é válida, devido a vários problemas relacionados com a viscosidade do fluxo polimérico nas micro cavidades. O fluxo polimérico através das micro cavidades faz com que exista um pequeno aumento da tensão de corte, contribuindo para o aumento do desgaste da superfície moldante e comprometendo assim o tempo de vida útil da ferramenta. Este problema provoca um aumento do número de paragens e uma diminuição da qualidade global das partes moldadas. A razão de aspeto das cavidades a preencher, a geração de calor devido a elevadas tensões de corte, o atrito e desgaste das superfícies moldantes são fatores que têm uma influência importante na funcionalidade e qualidade dos componentes a produzir e na durabilidade e desempenho das ferramentas moldantes. Acresce que, à escala micrométrica, muitos dos fenómenos conhecidos da moldação por injeção convencional não são diretamente aplicáveis, sendo a reologia dos materiais à escala nanométrica díspar da apresentada à escala macrométrica.

### 1.2 Objetivos

O principal objetivo deste trabalho é analisar a influência de revestimentos de nanodiamante a aplicar a micro cavidades para moldação por injeção de termoplásticos. Será efetuado um estudo comparativo do desempenho de superfícies moldantes com diferentes características

(nanodiamante, revestimento de nitreto de crómio).

O desempenho será avaliado quer através da análise de ferramentas moldantes após a produção dos componentes poliméricos, quer através da análise das peças produzidas.

Assim, através deste sistema avançado de revestimento, espera-se observar a sua influência sobre o fluxo polimérico e concluir se a utilização do diamante como revestimento apresenta a longo prazo uma melhoria dos problemas associados ao processo de microinjeção de termoplásticos.

### 1.3 Conteúdos da dissertação

No capítulo 2, será efetuada a revisão do estado de arte, no que respeita ao processo de microinjeção. Neste capítulo serão apresentadas as principais diferenças, vantagens e desvantagens deste processo em comparação com o processo convencional de moldação por injeção. Posteriormente, serão analisados os vários métodos utilizados para resolver o problema do desgaste a que a ferramenta está sujeita na microinjeção. Por fim, será feita uma descrição geral do diamante e dos processos de deposição do filme de diamante.

No capítulo 3, será realizada a descrição do procedimento experimental efetuado para a deposição do filme de diamante nanocristalino e um resumo das técnicas de caracterização utilizadas para avaliar o mesmo. De seguida será feita a descrição do procedimento experimental efetuado para a produção das micro-peças, apresentando-se as características do equipamento e o material utilizado. Também será analisado o equipamento utilizado para visualizar as linhas de soldadura e as características indicativas de tensões residuais presentes nas micro-peças.

No capítulo 4, será efetuado a análise dos resultados. Numa primeira fase, estudar-se-á, através do SEM, a morfologia dos grãos constituintes do revestimento resultante da deposição efetuada e, a espectroscopia de Raman permitirá analisar as fases e a qualidade do mesmo. Posteriormente será analisado o comportamento das linhas de soldadura, utilizando-se o microscópio ótico de luz transmitida.

No capítulo 5, será feita a conclusão deste trabalho e a apresentação de várias sugestões para possíveis trabalhos futuros.

# Capítulo 2

## Estado de arte

### 2.1 Moldação por injeção

Os polímeros possuem uma elevada importância no fabrico de novos produtos. A moldação por injeção de termoplásticos é um dos principais processos de conformação de materiais poliméricos, devido à complexidade das peças existentes e à precisão obtida por este processo [1]. As principais vantagens deste processo são: as poucas operações de acabamento, a elevada relação entre resistência e peso e o fácil processamento [1].

A moldação por injeção de termoplásticos é um processo bastante complexo, em que o plástico fundido é mantido no estado plasticizado até se encontrar no estado sólido, sendo posteriormente replicado sob a forma dada pelas placas da cavidade [2]. O molde pode variar em tamanho, em tipo (sistema de alimentação com canais frios, canais isolados ou canais quentes) ou em grau de complexidade (extração simples ou extração com movimentos) [3]. Portanto, o molde pode ser constituído apenas por uma ou várias cavidades semelhantes ou diferentes, cada uma delas ligada a um sistema de alimentação através de canais de alimentação que levam diretamente o fluxo de polímero fundido a cada cavidade [2]. O ciclo de moldação consiste basicamente em quatro fases principais: plasticização, injeção, compactação/pressurização e arrefecimento/extração. As principais fases da moldação por injeção são:

1. **Plasticização do material:** Numa primeira fase, a temperatura do polímero aumenta até um ponto em que este flua sob pressão. Este processo é realizado através do aquecimento e agregação simultânea do material (forma granular), até que se funda a uma temperatura elevada e constante e a uma viscosidade uniforme. Isto é conseguido através do cilindro presente das máquinas de injeção, que estão equipadas com um parafuso alternativo (sem-fim) [2, 3].
2. **Injeção:** Nesta fase, à medida que o fluxo polimérico entra na cavidade, o plástico em contacto com a parede do molde arrefece rapidamente, criando uma camada congelada de plástico entre o molde e o plástico fundido. Na interface entre a camada arrefecida estática e o polímero que flui, as moléculas do polímero direcionam-se para fora do fluxo do polímero [4]. A injeção é garantida pelo avanço linear do parafuso, que funcionando como um pistão, força o material fundido a entrar no molde e a fluir no interior da impressão [1]. A máquina de injeção controla a velocidade (caudal do fluxo) do polímero

fundido com que este entra no molde;

3. **Compactação/Pressurização:** Nesta terceira fase, a pressão é mantida elevada, durante um certo período de tempo, de modo a permitir a injeção de mais material (5 a 25 % de material pode ser adicionado) no interior do molde. Deste modo compensa a contração térmica que o polímero sofre durante o arrefecimento e a solidificação (polímero arrefece desde a temperatura de fusão até à temperatura ambiente), evitando futuros empenos da peça [2, 3]. É de salientar que o fluxo do material é conduzido através da variação de densidade em toda a peça, ou seja, se uma região é menos densa em relação a uma região adjacente, o polímero flui para o interior da região menos densa até que se atinja o equilíbrio [4]. Este fluxo é afetado pela compressibilidade e expansão térmica do material polimérico. O material polimérico fundido proveniente do cilindro de injeção é transferido através dos canais de alimentação até às cavidades do molde, onde é finalmente moldado de acordo com a forma do objeto desejado. Esta forma é obtida através das características impostas na placa das cavidades e na placa das buchas [2, 3]. Também é necessário referir que o ataque deve arrefecer durante esta fase, de modo a prevenir que o material saia do molde [4];
4. **Arrefecimento/Extração:** Após se manter o material confinado sob pressão e se retirar o calor (que foi adicionado ao material para o fundir) para que o plástico solidifique, ocorre a abertura do molde, para extrair a peça [2, 3]. O arrefecimento é a fase que vai desde o fim da compactação até à fase em que a peça é extraída, sendo uma operação de troca de calor do material transportado, dependendo principalmente da espessura de moldação e do sistema de arrefecimento utilizado [1]. O molde é mantido fechado e o polímero continua a arrefecer até que a peça seja extraída, sendo a parte mais longa do ciclo de moldação, podendo representar até 80 % do tempo total do ciclo [4]. A taxa e a uniformidade com que a peça é arrefecida define a qualidade do molde e os custos de produção. Velocidades de arrefecimento baixas (garantidas por temperaturas de molde elevadas) permitem reduzir as tensões criadas pelo arrefecimento, mas correspondem a um aumento significativo de tempo do ciclo [1]. A extração é uma operação que depende da máquina que está a ser utilizada, do curso da abertura do molde e dos movimentos necessários para garantir a correta funcionalidade desta fase.

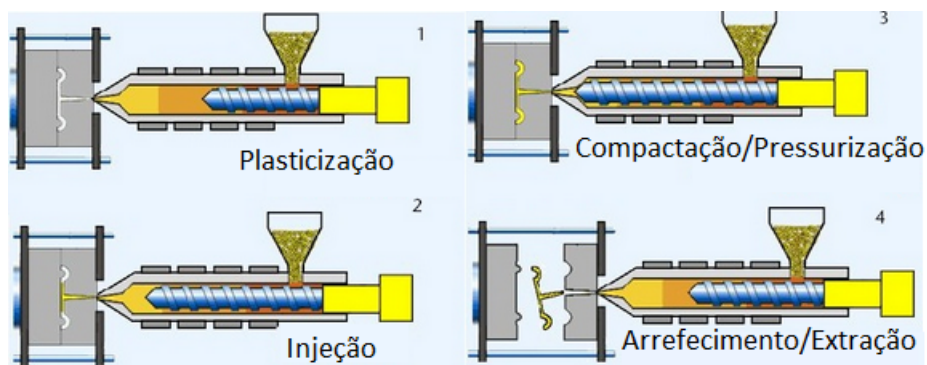


Figura 2.1: Esquema representativo do processo de moldação por injeção, adaptado de [5].

O enchimento, a compactação e o arrefecimento são as operações mais importantes, porque garantem a produtividade, definem o tempo que o material polimérico demora a aquecer até

à temperatura recomendada e definem o tempo que o material necessita para arrefecer no interior do molde [2]. O fecho do molde, a extração da peça e a alimentação da máquina são processos também importantes na moldação por injeção, mas que estão relacionados maioritariamente com a parte geométrica da moldação [2].

No processo de moldação por injeção de termoplásticos, é necessário ter em atenção as características do material polimérico. Os plásticos normalmente possuem uma baixa difusividade térmica, fazendo com que sejam maus condutores de calor e dificultando o mecanismo de transferência de calor. Portanto é importante que as peças possuam uma baixa espessura e que o arrefecimento ocorra uniformemente ao longo da peça [1]. Relativamente ao seu comportamento reológico, os termoplásticos no estado fundido possuem uma elevada viscosidade, dependendo da taxa de deformação imposta ao material. Por conseguinte, é necessário que o enchimento seja realizado a alta velocidade [1]. Outra particularidade existente nos materiais poliméricos, é que as suas cadeias moleculares alteram-se facilmente com variações de temperatura. Logo, se ocorrer um aumento da temperatura neste tipo de materiais, ocorre um crescimento do volume livre intermolecular, conferindo aos termoplásticos um elevado coeficiente de dilatação linear [1].

## 2.2 Microinjeção

A procura por peças pequenas e com elevada precisão tem-se acentuado nos últimos anos, devido à crescente miniaturização dos sistemas tecnológicos. A aplicação do processo de moldação por injeção convencional na produção de micro-componentes não é válido devido a várias dificuldades presentes no fluxo polimérico, requerendo um adequado processo de distribuição e tecnologia própria.

A micro moldação de termoplástico tornou-se umas das técnicas de fabrico mais promissoras no âmbito da produção de micro componentes não eletrónicos [6]. Quando um inserto do molde está pronto, é possível a produção de milhares de micro-peças com o mínimo esforço [6]. O custo da matéria-prima é consideravelmente baixa, pois é apenas necessário uma pequena quantidade de material para a produção das micro-peças [6].

Os componentes são considerados micro-peças se cumprirem os seguintes requisitos [7]:

- Peças com uma massa na ordem de grandeza dos miligramas (mg);
- Peças com características dimensionais na gama de valores do micrómetro ( $\mu\text{m}$ );
- Peças com tolerâncias dimensionais na ordem de grandeza do  $\mu\text{m}$ .

Como resultado, a moldação por microinjeção aparece como um dos processos mais adequados na replicação de microestruturas em produção de grande escala [9]. A principal dificuldade em produzir peças tão pequenas é a sua razão de aspeto (razão entre a espessura e o comprimento da peça), que geralmente é superior a 1, ou seja, a espessura não pode ser desprezada, como ocorre várias vezes no processo convencional de moldação por injeção [9].

A microinjeção é um processo que sofreu uma elevada expansão desde os anos 90, tendo como algumas características um baixo volume de injeção e forças de fecho com valores entre

250 e 500 kN [9, 10]. As suas principais vantagens são: as soluções de menor custo, a possibilidade de produção de peças com geometrias complexas, a elevada precisão, os melhores acabamentos superficiais e a elevada eficiência. É um processo muito idêntico ao processo convencional de moldação por injeção e que pode ser dividido em quatro fases: plasticização, fecho do molde/aquecimento, injeção/compactação, e abertura do molde/extração.

Durante a plasticização do material, ocorre a fusão do polímero na unidade de injeção, sendo utilizado um fuso ou um pistão, que capta a carga necessária para a injeção subsequente. Posteriormente, é realizado o fecho do molde em que é aplicada uma certa força de fecho, de modo a evitar que a pressão de injeção abra o molde. De seguida, ocorre um aumento de temperatura até à temperatura recomendada, a fim de evitar que o material solidifique quando este entra em contacto com as paredes do molde. Após o aquecimento, ocorre a injeção do material polimérico no molde a uma certa pressão e velocidade, garantindo assim o correto enchimento. Depois, ocorre a compactação, ou seja, quando o polímero penetra nas cavidades do molde, é aplicada uma certa pressão, de modo a diminuir os efeitos de contração do material e garantir o enchimento estrutural das cavidades. Por fim, após o arrefecimento, o molde abre e a peça é extraída.

De modo a obter-se uma boa replicação das peças, é necessário ter em consideração alguns parâmetros de processamento [9]: temperatura do molde, velocidade de injeção, pressão de injeção, tempo de manutenção e pressão de manutenção.

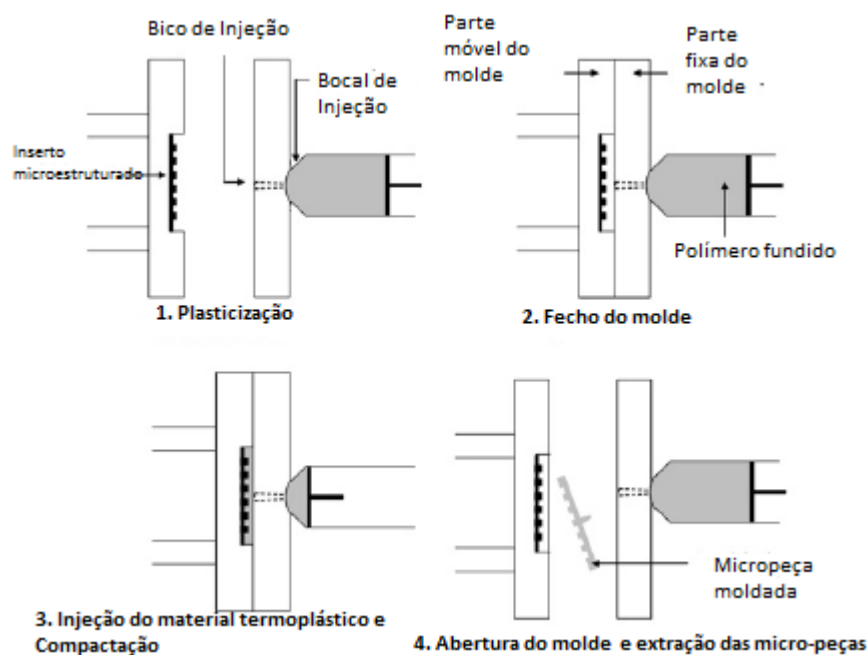


Figura 2.2: Esquema representativo do processo de microinjeção, adaptado de [9].

A tecnologia de micromoldação não resulta somente da simples redução de escala do processo de moldação por injeção. É necessário ter em conta os seguintes aspetos tecnológicos [11]: tecnologia de construção do molde, aplicação de engenharia, variação da matéria-prima, precisão da tecnologia, nano-reologia, controlo do processo, propriedades do processo e mo-



delação do processo de moldação. Relativamente ao processo convencional de moldação por injeção, as fases da microinjeção são muito semelhantes, contudo apresenta várias diferenças relativamente às condições de processamento, equipamentos e ferramentas. Seguidamente é apresentada uma lista das principais diferenças entre os dois processos e o motivo pelo qual a microinjeção é tão importante na produção de micro componentes.

- A primeira e maior diferença reside na fase de injeção do material polimérico, pois os canais de alimentação devem ser reduzidos ao mínimo, o que requer que o molde e a máquina necessitem de estar preparados para permitir a penetração da unidade de injeção o mais próximo possível da cavidade do molde, caso o sistema seja de canais frios [12];
- Os canais de gases de escape na maioria dos casos não são utilizados em microinjeção, sendo muitas vezes utilizado sistemas de vácuo como possível solução [12];
- A produção de micro-peças em máquinas convencionais origina perdas de material substanciais, devido ao peso de cada peça representar apenas uma pequena percentagem de toda a massa do polímero em cada ciclo de injeção [9];
- O controlo hidráulico que atua diretamente na coluna de injeção não possui a precisão necessária para a produção de peças tão pequenas [9];
- Na injeção convencional, o peso da peça é muito superior ao peso dos canais de alimentação. Na microinjeção, na maioria dos casos, os canais de alimentação representam cerca de 80% do peso total da injeção, implicando um atraso na compactação da peça, passando os habituais 97 % para 99% ou mesmo 100 % do enchimento da peça [12];
- As forças de fecho são demasiado pequenas, devido à pequena dimensão das peças face ao polímero injetado [9];
- Em função do tamanho das peças, as dimensões de toda a máquina devem ser menores do que as das máquinas convencionais [9];
- Na microinjeção, a extração é um processo complexo. Os extratores muitas vezes não podem ser aplicados, devido às reduzidas dimensões da peça e também porque as elevadas temperaturas do molde podem aumentar a temperatura de extração, podendo provocar marcas profundas nos extratores da peça. Na maioria dos casos, recorre-se ao processo variotérmico para contornar este problema [12].

### 2.2.1 Processo variotérmico

O processo variotérmico consiste na utilização de moldes com sistemas de variação de temperatura que promovem o aquecimento do molde antes da fase de injeção, de forma a se obter um preenchimento correto das microestruturas e o seu arrefecimento nas fases de solidificação e extração.

Este processo é altamente recomendável em microinjeção, pois evita que o material solidifique quando entra em contacto com o molde [9].

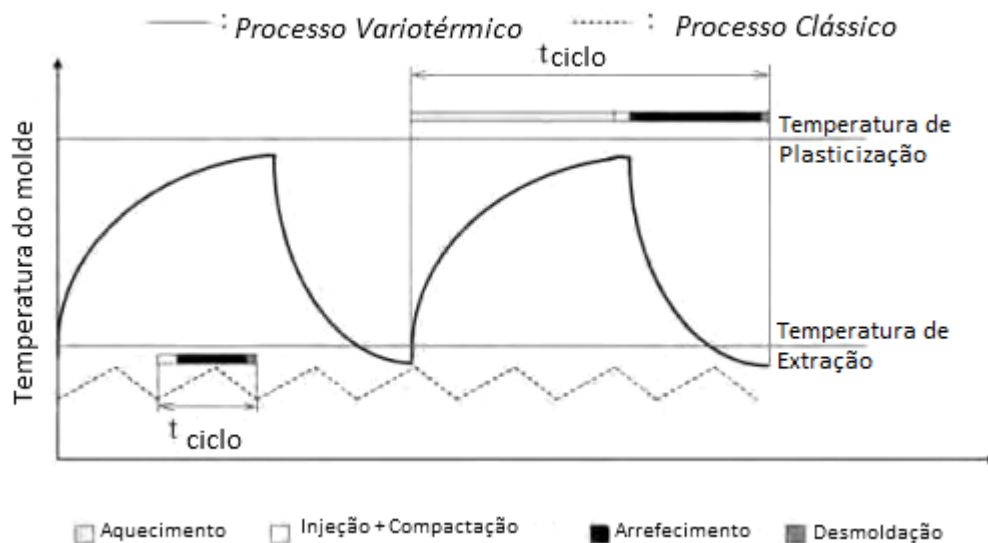


Figura 2.3: Gráfico representativo da variação da temperatura do molde utilizando-se o Processo Variotérmico na microinjeção, adaptado de [13].

Como é visível na figura 2.3, a temperatura do molde no processo de injeção convencional pode ser considerada fixa em relação ao processo variotérmico. O processo variotérmico apresenta variadas vantagens em relação ao processo clássico como [9]:

- Diminuição das diferentes condições de injeção, evitando a degradação do material;
- Diminuição das tensões residuais, provocando um melhor controlo do arrefecimento do material;
- Diminuição da presença de linhas de soldadura nas micro-peças.

Contudo este processo também apresenta algumas desvantagens tais como aumento do tempo de ciclo e um maior gasto energético que este processo exige [9].

## 2.2.2 Materiais

O polímero é um composto formado por monómeros (menor unidade molecular que constitui a partícula elementar da matéria) interligados, formando macromoléculas com unidades estruturais repetitivas. O processo que origina o polímero denomina-se por polimerização, em que é necessário aplicar calor e uma certa pressão, utilizando processos químicos e aditivos. Os polímeros podem subdividir-se em dois grandes grupos: os polímeros naturais (Proteínas, polissacarídeos e Latex) e os polímeros sintéticos (Elastómeros, termoplásticos e termo endurecíveis/termofixos). Estruturalmente, os polímeros podem ser lineares, em que a macromolécula é um encadeamento linear de átomos, e tridimensionais, em que a macromolécula se desenvolve em todas as direções, havendo ligações entre cadeias adjacentes, através de átomos localizados ao longo destas. No grupo dos lineares existem os termoplásticos, que possuem

cadeias lineares ramificadas, com forças de interação relativamente baixas; quando sujeitos a aquecimento sob pressão o material é amolecido. Outra particularidade é a possibilidade de voltarem às suas propriedades iniciais, quando o material é arrefecido após ter sido aquecido. Dentro da classe dos polímeros tridimensionais, existem os termoendurecíveis que possuem cadeias de elevada densidade de ligações cruzadas, formando polímeros bastante resistentes e estáveis a variações de temperatura.

Na microinjeção, os materiais utilizados são os termoplásticos, que podem ser classificados como amorfos ou semi-cristalinos. Os amorfos são materiais que possuem cadeias moleculares sem qualquer arranjo cristalino particular que, quando aquecidos, tornam-se móveis, fundindo e fluindo. Quando se aquece o polímero amorfo este é enformado e, após o arrefecimento, adquire de novo a sua rigidez. Já os semi-cristalinos apresentam cadeias moleculares em que há alguma regularidade e flexibilidade para se arranjam de forma ordenada. Quando aquecidos, as regiões cristalinas permanecem intactas até o material atingir a temperatura de transição vítrea, onde ocorre a fusão do polímero, adquirindo uma configuração molecular amorfa ou aleatória.

Os termoplásticos mais utilizados na produção de micro componentes são: PMMA, PC, PS, PP, HPDE, LPDE, COC, COP, PEEK, PDMS, PI e SU-8. As estruturas micromoldadas podem ser suaves e elásticas tais como POM ou duras e rígidas/quebradiças como o PSU [6]. Também podem ser feitas de materiais transparentes como o COC ou então feitas usando um material opaco como a PA preenchida com grafite [6]. Para uma boa reprodução das microestruturas, os materiais mais adequados são o LCP e o COC [6]. Para um bom escoamento, é normal utilizarem-se termoplásticos como o PC, PA, POM, PBT, PEI, EPI e PSU. Para uma extração mais simples, é normal utilizar-se PEEK, PEI, PAI, PC e PMMA. Para se obter baixas taxas de contração, é normal utilizarem-se o LCP, COC, PAI, PEI, PPE e PS. Alguns polímeros são estáveis a temperaturas superiores a 250°C, enquanto outros são resistentes a ataques químicos agressivos (soluções alcalinas, ácidos e solventes). Outros são isolantes termicamente e eletricamente, mas associados com pós apropriados, tornam-se bons condutores elétricos, libertadores de calor e ímanes. Além das propriedades dos materiais, é necessário ter em atenção o seu preço, a biocompatibilidade e a compressibilidade da peça [6].

A tabela 2.1 apresenta algumas propriedades importantes dos termoplásticos mais usados no processo de microinjeção: densidade ( $\rho$ ), temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), temperatura do molde ( $T_m$ ), módulo de young (E) e coeficiente de expansão térmica ( $\alpha$ ).

Tabela 2.1: Propriedades de alguns termoplásticos utilizados no processo de microinjeção, adaptado de [14].

Polímero	$\rho$ ( $g/cm^3$ )	$T_g$ ( $^{\circ}C$ )	$T_m$ ( $^{\circ}C$ )	$E$ (GPa)	$\alpha$ ( $10^{-6}/K$ )
COC	1.02	78	170	2600	70
COP	1.01	138	140	2600	70
HDPE	0.967	140	100	1000	200
LDPE	0.91	110	80	200	170
PC	1.19-1.24	148	125	2200-2400	70
PDMS	1.03	-120	200	-	960
PEEK	1.3	143	250	3700	17
PI	1.42	360-410	400	2500	20
PMMA	1.19	110	90	3200	80
PP	1.19	148	125	2200-2400	70
PS	1.42	350-410	400	2500	20

## 2.3 Linhas de soldadura

A linha de soldadura é uma fragilidade ou defeito visual criado quando dois fluxos ou mais se encontram e convergem enquanto ocorre o enchimento. As linhas de soldadura podem ser provocadas por material polimérico que flui em torno de furos ou insertos, por múltiplos ataques de injeção ou por espessuras variáveis. Se duas frentes de enchimento arrefecerem antes destas se encontrarem, não ocorre uma boa impregnação do polímero, podendo provocar uma falha estrutural na peça moldada, tornando-se visualmente inaceitável [4].

Quando a linha de soldadura se forma, as camadas finas solidificadas na frente de cada caminho do fluxo encontram-se e fundem-se, voltando a solidificar com o resto do plástico [4]. A orientação do plástico na soldadura é, portanto, perpendicular ao caminho do fluxo [4].

A linha de soldadura é uma falha normal no processo convencional de moldação por injeção, contudo, em microinjeção de termoplásticos é uma falha que diminui as propriedades mecânicas e a qualidade da superfície [4]. Lei Xie e colaboradores [15, 16] têm efetuado vários estudos de modo a minimizar este efeito.

É então importante fazer com que a linha de soldadura se localize na zona menos sensível da peça. Isto é possível através da mudança dos locais de ataque ou então através da alteração da espessura da peça. De modo a melhorar a qualidade da linha de soldadura, é possível efetuar várias alterações, tendo em conta todos os aspetos relevantes para o projeto do molde, tais como [4]:

- Aumento da temperatura de fusão, da velocidade de injeção ou do tempo de compactação. Isto fará com que as várias frentes de enchimento se juntem mais facilmente;
- Aumento dos diâmetros dos ataques ou dos canais de alimentação, de modo a facilitar a compactação da peça;
- Reduzir as dimensões dos canais de alimentação e manter o mesmo fluxo;

- Melhorar a qualidade do molde, através de acabamentos superficiais ou através da aplicação de revestimentos em superfícies moldantes, de modo a melhorar o escoamento.

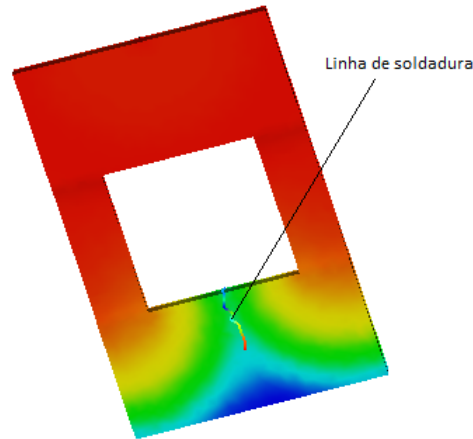


Figura 2.4: Simulação de uma linha de soldadura numa micro-peça no *software* Autodesk Moldflow Synergy 2012

## 2.4 Superfícies

No processamento e transformação de materiais plásticos, as superfícies dos moldes e da maquinaria que ficam em contacto com o plástico fundido são sujeitos a um ambiente hostil como meios corrosivos, abrasivos, erosivos, com temperaturas consideravelmente elevadas. Este ambiente poderá provocar alterações nas superfícies dos moldes e nos componentes da máquina de injeção, afetando a qualidade do produto final [1].

No processamento de materiais plásticos, existem 4 fatores que influenciam o desgaste e a corrosão: a composição da matéria-prima, as condições de processamento, a forma e "design" do equipamento e a escolha do material ou tratamento de superfície do equipamento [1].

Atualmente, os componentes das máquinas de injeção e os moldes são sujeitos a tratamentos térmicos ou revestidos, de modo a aumentar a resistência ao desgaste e à corrosão, aumentando assim a qualidade do produto final.

### 2.4.1 Desgaste das superfícies em microinjeção de termoplásticos

A redução dimensional dos componentes requer um maior controlo da precisão global dos dispositivos [18]. À escala micrométrica, muitos dos fenómenos conhecidos da moldação por injeção convencional não são diretamente aplicáveis, sendo a reologia dos materiais diferente da apresentada à escala macrométrica.

Um dos grandes problemas é o desgaste a que este tipo de ferramenta está sujeito. O fluxo polimérico através das micro cavidades está sujeito a um aumento da tensão de corte,

contribuindo para o aumento do desgaste da superfície moldante [8]. Outro grande problema é a existência de um rápido arrefecimento do polímero, devido a uma maior superfície de contacto do polímero com a parede do molde, acentuando a adesão do polímero às cavidades e dificultando assim a extração das micro-peças, podendo criar defeitos [18]. Além disso, os blocos de moldação em microinjeção estão sujeitos a um maior desgaste, pois a rugosidade da superfície é muito semelhante dimensionalmente [18].

## 2.5 Tratamentos de superfícies

O tratamento de superfície tem como principal objetivo melhorar as características da superfície. O tratamento pode ser executado pelos seguintes métodos: adição de material (Revestimento), modificação localizada da composição química e modificação localizada da estrutura cristalina.

Estudos provam que os revestimentos podem ser uma possível solução na microinjeção, pois facilitam a desmoldação, aumentam a durabilidade da ferramenta de moldação e reduzem a necessidade de intervenção corretiva da ferramenta [18]. Os revestimentos consistem em revestir peças/ferramentas com o objetivo de atribuir determinadas características superficiais, em função do tipo de revestimento.

No tratamento por revestimento existem variados processos que permitem a aplicação de revestimentos nas superfícies, tais como [17]: soldadura (gás, arco Elétrico ou plasma); por projeção (chama, arco Elétrico, plasma ou explosão); placagem (prensagem a quente de pó ou chapa); por imersão (em metal fundido); eletrodeposição (em solução aquosa, em sais fundidos; em fase vapor (por via química ou física); por reação química (sem aplicação de corrente elétrica); outros (pintura, vernizes ou ceras).

Na microinjeção de termoplásticos, os revestimentos de filmes de diamante nas superfícies moldantes poderão se tornar uma ferramenta útil, pois os filmes de diamante policristalinos e nanocristalinos possuem propriedades adequadas para aumentar o tempo de vida da ferramenta. O processo utilizado seria o revestimento produzido por deposição química em fase de vapor, em que todos os reagentes são gases [17]. Trata-se de um método claramente eficaz, pois permite a produção de vários tipos de revestimentos com características impressionantes.

## 2.6 Diamante

A palavra diamante tem origem na palavra grega *Adamas*, que significa *indestrutível*. É um material que está presente na história há muitos anos, sendo aplicado industrialmente desde o início do século XX.

O diamante puro é constituído apenas pelo elemento carbono, do grupo IV da tabela periódica. Os elementos pertencentes a este grupo têm como característica possuírem a camada de valência semi-preenchida numa configuração eletrónica  $ns^2np^2$ , em que  $n$  possui valores inteiros entre 2 e 5 [19]. As orbitais podem formar orbitais híbridas tetraédricas  $sp^3$ , formando sólidos, onde os elementos químicos como o carbono, silício ou germânio cristalizam na chamada estrutura do diamante [19]. Esta estrutura é constituída por duas redes cúbicas

de face centradas (*fcc*), como se pode ver na figura 2.5. Os átomos de carbono estão ligados através de ligações covalentes em que cada átomo está ligado a outros quatro átomos numa geometria tetraédrica, usando a orbital híbrida  $sp^3$ .

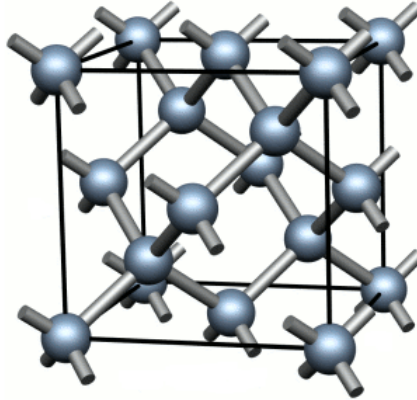


Figura 2.5: Esquema representativo da célula unitária da rede de diamante, adaptado de [21].

O diamante é um material com elevada condutividade térmica, devido à sua rigidez e à sua elevada Temperatura de Debye [23]. Como no diamante não existem eletrões livres, mas sim fortes ligações covalentes e os átomos apresentam uma pequena massa, a energia térmica é transmitida mais rapidamente, o que confere uma condutividade térmica entre  $895$  e  $2300 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ , à temperatura ambiente [19]. Entre as temperaturas  $80$  a  $1200\text{K}$ , a condutividade térmica atinge o seu máximo, chegando a ser cinco vezes superior à condutividade térmica do cobre [19].

É de salientar que a condutividade térmica do diamante é muito sensível à presença de impurezas [23]. Ao introduzir-se boro nas redes cristalinas do diamante, geram-se lacunas na banda de valência, mudando a condutividade térmica e a resistividade, conferindo características dos semicondutores do tipo  $p$  [20].

O diamante é o material com menor calor específico nos sólidos entre os  $0$  e  $800\text{K}$  [19]. O coeficiente de expansão térmica também é muito baixo, aumentando de  $0.8 \times 10^{-6}\text{K}^{-1}$  para  $4.8 \times 10^{-6}\text{K}^{-1}$  para o intervalo de temperaturas de  $300$  a  $1200\text{K}$  [19].

O diamante é o material mais duro que se conhece, possuindo o valor máximo de  $10$  na escala de Mohs [19]. Também é o material com menor compressibilidade, maior módulo de elasticidade e maior velocidade isotrópica do som [19]. Estas propriedades devem-se à fortes ligações covalentes existentes entre os átomos de carbono. Outras propriedades mecânicas importantes do diamante são a sua elevada resistência ao desgaste e ao corte, o seu baixo coeficiente de atrito e especialmente a sua dureza.

Relativamente às suas propriedades químicas, é um material quimicamente inerte e extremamente tolerante à radiação, devido também às fortes ligações covalentes entre os átomos de carbono [19]. Contudo é um material que, quando aquecido a elevadas temperaturas, reage facilmente a oxidantes [19]. A temperaturas elevadas, também pode sofrer ataques químicos de alguns metais formadores de carbonetos (tungsténio, tântalo, titânio, zircónio) e de alguns solventes de carbono (ferro, níquel, cobalto, manganésio, crómio, platina) [19].

## 2.7 Diamante CVD

O diamante é um material que pode ter várias aplicações, devido às suas propriedades e também por estar disponível em variadas formas. Esta versatilidade deve-se essencialmente às técnicas de síntese atualmente aplicadas no diamante, permitindo a sua adaptação a vários tipos de áreas.

Entre 1970 e 1980, Matsumoto e colaboradores demonstraram que é possível depositar diamante a baixas pressões e temperaturas, fazendo com que se desenvolvesse a técnica de deposição CVD (Deposição química na fase de vapor) [28]. Atualmente esta técnica permite a produção de revestimentos mono ou multicamada, nanoestruturados, com elevado controlo das dimensões e da estrutura, a temperaturas de processamento relativamente baixas. Ao contrário de outros processos, consegue produzir revestimentos de formas complexas, sendo muito utilizado na fabricação de dispositivos à escala nanométrica, compostos de carbono ( $C-C$ ), compostos de material cerâmico ( $CMC_s$ ), entre outros [29].

A figura 2.6 representa o diagrama de fases do carbono. Analisando esta figura, observa-se que a baixas pressões e a baixas temperaturas além de ser possível formar grafite, é possível obter-se diamante (região amarela do gráfico).

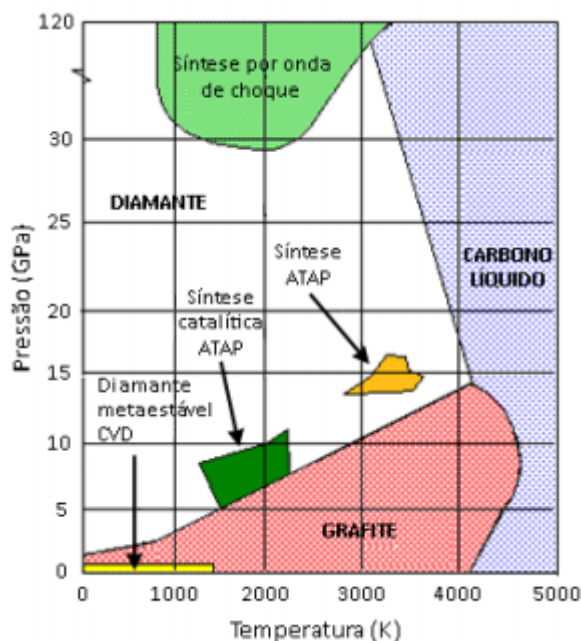


Figura 2.6: Diagrama de fases do carbono [30].

Para se obter diamante metaestável a baixas pressões e temperaturas, é necessário utilizar um reator próprio, de modo a possuir-se diamante com uma espessura na ordem dos  $\mu\text{m}$ .

A deposição dos átomos de carbono, na forma de diamante, implica uma reação química entre o gás, que depois de ativado contém radicais livres de hidrocarbonetos, e a superfície sólida do substrato ou do próprio diamante já crescido [22]. A ativação pode ser realizada



através de um processo térmico, de uma descarga elétrica ou através de uma chama de combustão. Normalmente o gás que fornecerá os átomos de carbono para a deposição é diluído em excesso de hidrogénio, compondo cerca de 99 % da mistura [22]. O substrato em que ocorre o crescimento do diamante é mantido a temperaturas entre 700 a 1000°C, de modo a obter-se diamante com qualidade [22]. Por fim, obtém-se a deposição de carbono sob a forma de estrutura  $sp^3$  e outras formas amorfas de carbono.

O gás maioritariamente utilizado para sintetizar diamante é o metano ( $CH_4$ ). Já o hidrogénio atómico também possui um efeito positivo no crescimento do diamante [31]. O crescimento do diamante deve-se a vários fenómenos [32, 33]:

1. Ativação da mistura de gases;
2. Transporte dos gases ativos para o substrato;
3. Deposição simultânea em  $sp^2$  e  $sp^3$ ;
4. Dissolução do carbono  $sp^2$  depositado na fase gasosa.

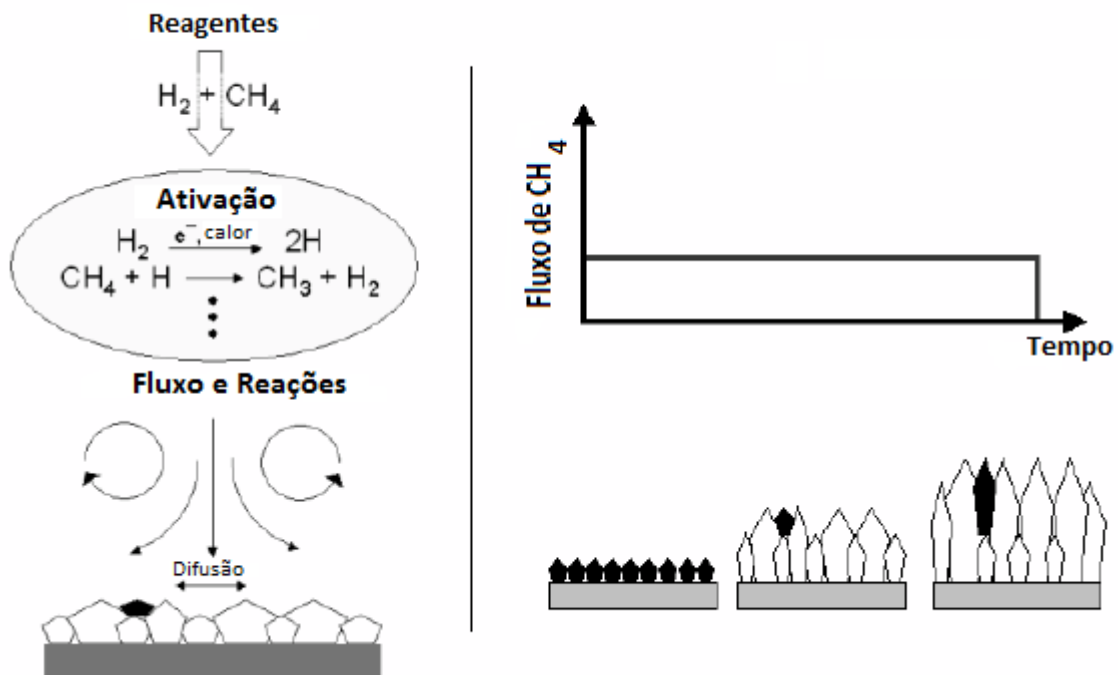


Figura 2.7: Reações dentro da câmara de CVD, adaptado de [28].

### 2.7.1 Propriedades do diamante CVD

As propriedades do diamante, tanto o natural como o sintético, dependem da orientação, forma e estruturas dos cristais, bem como dos defeitos e impurezas incorporados nos cristais.

Relativamente à análise das propriedades dos materiais policristalinos, é necessário estudar ainda o comportamento do material nos limites de cada cristal.

A morfologia do diamante é muito importante de modo a definir as várias propriedades do diamante, podendo ser alterado através de técnicas de síntese.

A seguinte tabela apresenta um resumo das propriedades do diamante CVD.

Tabela 2.2: Propriedades do diamante CVD, adaptado de [34, 35].

Propriedades	Valores	Unidades
Condutividade térmica no plano	13.5-16.10 (25°C)	$W/cmK$
Condutividade térmica na perpendicular	21.7	$W/cmK$
Transmissão ótica	$> 70$ ( $\lambda = 10 \mu m$ )	%
Transmissão ótica	63 ( $\lambda = 2 \mu m$ )	%
Temperatura de Debye	1816	K
Módulo de Young	1050	GPa
Módulo de Corte	514	GPa
Módulo de Bulk	558	GPa
Coefficiente de poisson	0.1	Adimensional
Coefficiente de expansão térmica (400°C)	2-2.6	$10^{-6}K^{-1}$
Densidade	3.515	$g/cm^3$
Calor específico	0.502	$J/gK$
Teor de Hidrogénio	20	ppm
Constante dielétrica	5.6	Adimensional
Tangência de perdas	$< 0.001$	Adimensional
Resistividade elétrica	$10^{13}$ - $10^{16}$	$\Omega.cm$
Tensão à flexão	1000	MPa
Resistência química	A todos os ácidos e bases	Adimensional

### Propriedades térmicas

A condutividade térmica é uma propriedade que depende fortemente de como é efetuada a nucleação e o crescimento dos cristais constituintes do filme de diamante. Se no processo CVD for enfatizada a taxa de crescimento em relação à qualidade do filme, a condutividade térmica diminui em relação à condutividade térmica do diamante natural [34]. Existem vários filmes de diamante policristalinos que possuem condutividades térmicas entre 5 a  $10W/cmK$ . Contudo continuam a ter condutividades térmicas superiores a outros isoladores como o nitreto de alumínio ou o óxido de berílio [34]. A figura seguinte apresenta um gráfico representativo da elevada condutividade térmica que o diamante CVD possui em comparação com outros materiais.

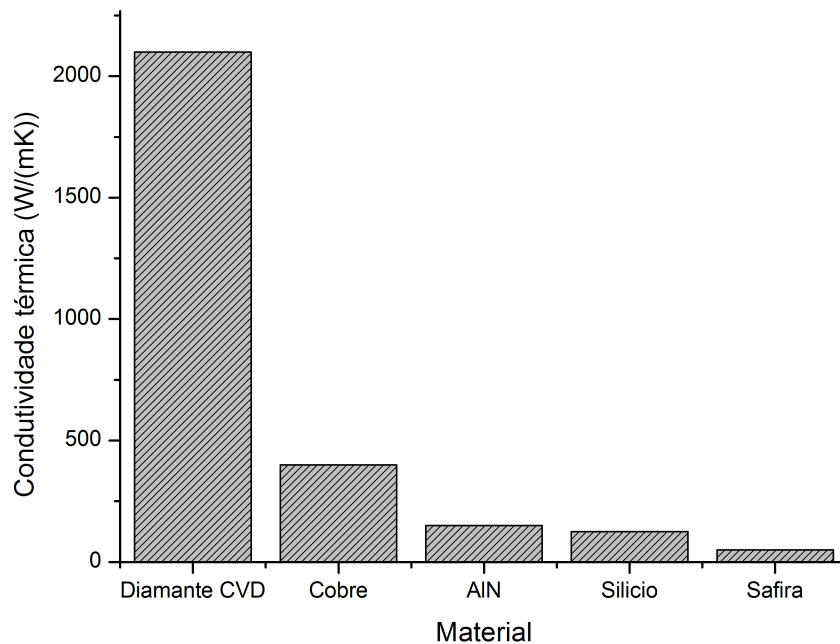


Figura 2.8: Gráfico representativo da condutividade térmica do diamante CVD e de outros materiais, adaptado de [35].

### Propriedades Mecânicas

O módulo de Young e a dureza são propriedades que podem diminuir com a presença de defeitos nos cristais e limites de grãos, fazendo aumentar a tenacidade à fratura.

Szuecs F. e colaboradores [36] estudaram a dependência do módulo de Young com a espessura do filme de diamante e a temperatura. Como pode ser observado a partir da figura 2.9, não existe nenhuma diferença significativa com a variação da espessura do filme. Relativamente à temperatura, o módulo de elasticidade diminui linearmente com o aumento da temperatura, como se vê pela figura 2.10.

Já N. Savides e T. J. Bell [37] mediram a dureza (H) e o módulo de Young (Y) de um filme de diamante policristalino através de curvas força-deslocamento obtidas com um instrumento de baixa dureza com carga muito baixa. O resultado revelou um comportamento completamente quase elástico e demonstrou ainda que a dureza (80-100 GPa) e o módulo de elasticidade (500-533 GPa) são diferentes dos valores apresentados pelo diamante natural.

Mark A Prelas e colaboradores [38] apresentaram uma compilação de vários trabalhos realizados entre 1989 e 1994 onde a dureza do revestimento de diamante tomava valores entre 31-111GPa. Atualmente, os filmes de diamante chegam a atingir durezas de 180 GPa. Além disso apresentam um módulo de elasticidade entre 250-1079GPa, um coeficiente de poisson entre 0.07-0.29, um Módulo de Bulk entre 380-500GPa e uma densidade de  $3.5g/cm^3$ .

A força de rutura é medida através da aplicação de cargas em placas de diamante até ao ponto de falha. É referido que as placas, independentemente do diamante policristalino, têm uma força de rutura uma ordem de magnitude a menos que o diamante natural. A trajetória da fratura em amostras de diamante CVD aparenta possuir uma mistura de transgranular e intergranular sem direção preferencial, sugerindo que os limites dos grãos não são inerentemente frágeis [34].

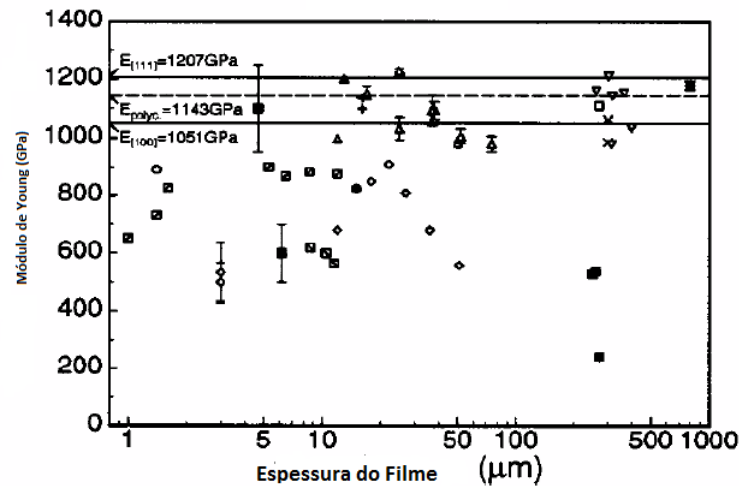


Figura 2.9: Valores experimentais do Módulo de Young de filmes de diamante policristalinos obtidos por CVD em função da espessura do filme, [36].

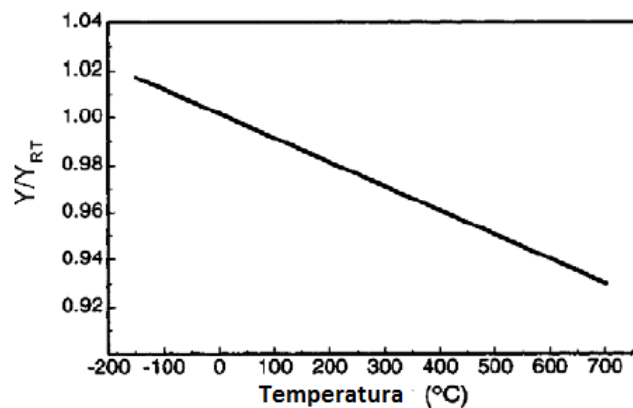


Figura 2.10: Variação relativa do módulo de Young com a temperatura [36].

## 2.8 Filmes de diamante

Os filmes de diamante obtidos por CVD consistem numa película de diamante onde a espessura varia da escala  $\mu\text{m}$  até à escala mm. Estes filmes abrangem vários tamanhos

de grãos, morfologias, defeitos, concentrações e propriedades com uma elevada qualidade, produzindo cristais quase perfeitos.

No diamante, os planos de crescimento mais estáveis são os octaédricos  $\{111\}$  e os cúbicos  $\{100\}$ . Durante o crescimento de filmes de diamante em condições próximas do equilíbrio, a morfologia do crescimento está relacionada com as faces triangulares  $\{111\}$ , pois as direções  $[111]$  e os outros planos crescem até à extinção. À medida que o processo de crescimento se afasta da situação de equilíbrio, as faces cúbicas  $\{100\}$  aparecem, originando inicialmente uma mistura de faces de crescimento e, por conseguinte, uma morfologia mais complexa. Um maior afastamento do equilíbrio pode originar uma morfologia predominantemente cúbica  $\{100\}$  [19].

Os filmes de diamante policristalinos são obtidos pela sucessiva nucleação e pelo seu crescimento livre nas várias direções possíveis.

### 2.8.1 Tamanho da cristalite

O diamante CVD pode crescer com vários tipos de tamanhos de grãos: grão microcristalino (tamanhos de grão na ordem de grandeza micrométrica), grão nanocristalino (o tamanho do grão varia entre 50 a 100 nm) e grão ultra-nanocristalino (tamanhos de grão inferiores a 5nm) [41].

A seguinte tabela apresenta algumas características dos diferentes tipos de filmes de diamante.

Tabela 2.3: Algumas características dos filmes MCD, NCD e UNCD, adaptado de [42].

	MCD	NCD	UNCD
Tamanho de grão	0.5-10 $\mu\text{m}$	50-100 nm	2-5 nm
Rugosidade superficial	400 nm-1 $\mu\text{m}$	50-100 nm	20-40 nm
Banda de ligação eletrónica	$sp^3$	até 50 % de $sp^2$	2-5 % de $sp^2$ (limite do grão)
Taxa de hidrogénio	<1 %	<1%	<1 %

Para a identificação de um filme de diamante é necessário verificarem-se em simultâneo as seguintes condições [33]:

- Uma morfologia da superfície do filme revestido, distinguível por microscopia eletrónica;
- Uma única fase de estrutura cristalina identificada por técnicas de difração, tais como difração de raios-X ou difração de elétrons;
- Um espectro de Raman típico de diamante, ou seja, com um pico estreito em torno dos  $1332\text{cm}^{-1}$ .

## Filme de diamante microcristalino

Os filmes de diamante microcristalinos são obtidos pela sucessiva nucleação e pelo seu crescimento livre nas várias direções possíveis, possuindo excelentes propriedades, tais como a elevada condutividade térmica e a elevada dureza. Contudo estes filmes que crescem a temperaturas entre os 800 e 1000 °C [43] apresentam uma elevada rugosidade (quanto maior o tamanho do grão, maior a rugosidade do filme), diminuindo a precisão do revestimento e, conseqüentemente, tornando o revestimento mais suscetível ao desgaste, impedindo a sua aplicação em várias áreas como a tribologia, ótica e biomedicina.

De modo a resolver estes problemas, tem-se aplicado o filme de diamante nanocristalino (NCD).

## Filme de diamante nanocristalino

O filme de diamante nanocristalino tem cada vez mais interesse. Este filme possui um elevado número de propriedades importantes tais como a elevada condutividade térmica, a elevada capacidade ao choque térmico, a elevada dureza e o baixo coeficiente de atrito. Como se pode observar pela tabela 2.3, este filme possui rugosidade superficial inferior ao filme de diamante microcristalino, podendo ser aplicado em várias áreas [45].

Os filmes NCD podem ser depositados tanto na forma pura como na forma de nanocompósitos, em que o diamante nanocristalino se encontra embutido numa matriz de carbono amorfo [45]. Tal como o filme de diamante microcristalino, os filmes NCD podem ser depositados através de vários métodos CVD.

### 2.8.2 Nucleação

A deposição de filmes nanocristalinos ocorre em duas fases importantes: nucleação e crescimento. A fase de nucleação inclui o período de incubação, seguido do período de nucleação dos pequenos cristais. Quando ocorre o crescimento, os núcleos da fase de nucleação formam-se em grãos, que mais tarde, serão cristais isolados que crescem até à coalescência do grão, formando um filme fino.

A nucleação do diamante durante o processo de CVD resulta de algumas combinações de supressão do núcleo de formação do grafite, estabilização do núcleo de diamante e de superfícies relativamente aos núcleos de grafite e superfícies e com preferencial condicionamento do carbono  $sp^2$  [46].

A densidade de nucleação,  $N_d$  ( $cm^{-2}$ ), da superfície pode ser definida como o número de núcleos crescidos por unidade de superfície de substrato; já a taxa de nucleação,  $N_r$  ( $cm^{-2}h^{-1}$ ), é definida como sendo o número de núcleos formados por unidade de superfície de substrato, por unidade de tempo [20].

Todavia a fase de nucleação no processo de deposição química em fase de vapor pode ser lenta e complicada. Por isso foram desenvolvidos vários métodos que têm como objetivo aumentar e melhorar a nucleação do diamante nos substratos [47], tais como: abrasão com pó ou

pasta de diamante, banho de ultra-sons com suspensão de diamante, sementeira (*seeding*) com nanodiamante, revestimento prévio com grafite, carbono amorfo ou fulerenos e implantação iónica.

A nucleação do MCD é totalmente diferente da nucleação do NCD. Tang e colaboradores [48] descobriram que a baixa densidade de nucleação resulta numa maior taxa de crescimento do MCD, devido à menor competição entre o crescimento dos grãos. No caso dos filmes NCD, verifica-se o oposto [19].

No caso dos filmes MCD, observam-se cristalites bem-facetadas, havendo um crescimento colunar, enquanto que nos filmes NCD se visualiza uma estrutura "couve-flor" (figura 2.11). Isto ocorre pois é necessário uma elevada densidade de nucleação primária e uma elevada taxa de nucleação secundária para o crescimento dos filmes NCD [45]. Nos filmes NCD, a espessura do filme não influencia o tamanho da cristalite, enquanto que para os filmes MCD o tamanho de cristalite aumenta à medida que o filme se torna mais espesso [45].

A nucleação torna-se fundamental de modo a determinar as propriedades, morfologia, homogeneidade, adesão ao substrato e formação de defeitos de um filme. Normalmente, uma elevada densidade de nucleação é adequada para se obterem baixas instabilidades morfológicas e baixas rugosidades de superfície, assim como uma boa adesão entre o substrato e o filme.

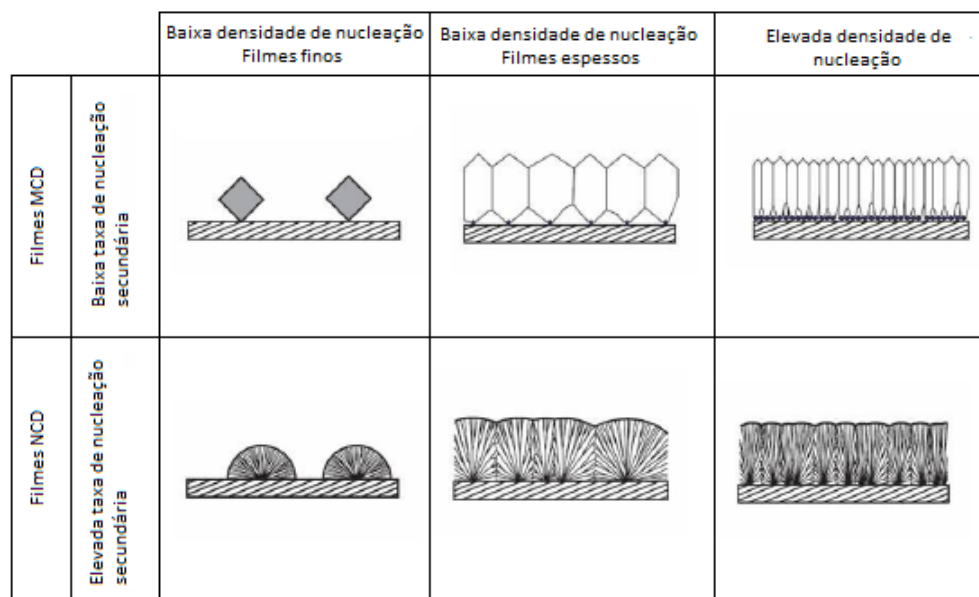


Figura 2.11: Representação esquemática do crescimento dos filmes NCD e MCD em função da densidade de nucleação primária e da taxa de nucleação secundária, adaptado de [45].

## 2.9 CVD por Filamento quente (HFCVD)

Existem vários métodos que permitem efetuar a deposição de filmes de diamante, tais como:

- CVD assistido por micro-ondas (MWCVD);
- CVD assistido por rádio frequência (RFCVD);
- CVD por filamento quente (HFCVD);
- CVD assistido por laser (LACVD);
- CVD assistido por descarga de arco ("Arc Discharge Jet");
- CVD assistido por descarga de corrente elétrica ("d.c. Discharge").

O HFCVD é um processo que permite o crescimento de filmes de diamante a baixas pressões, sendo muito utilizado em geometrias complexas. Foi inicialmente desenvolvido por Matsumoto, sendo o primeiro processo que obteve uma nucleação contínua homogénea bem como o crescimento de diamante em substratos [25]. É um processo muito utilizado também por ser : bastante económico em relação aos outros métodos de deposição, fácil de operar, de fácil manutenção e um método que possui uma taxa de crescimento de 1 a 10  $\mu\text{m}/\text{h}$ , dependendo das condições de deposição [49]. Contudo este método apresenta algumas desvantagens, tais como menor tempo de vida útil do filamento e a possibilidade do filme resultante após a deposição conter vestígios do material que constitui o filamento [27].

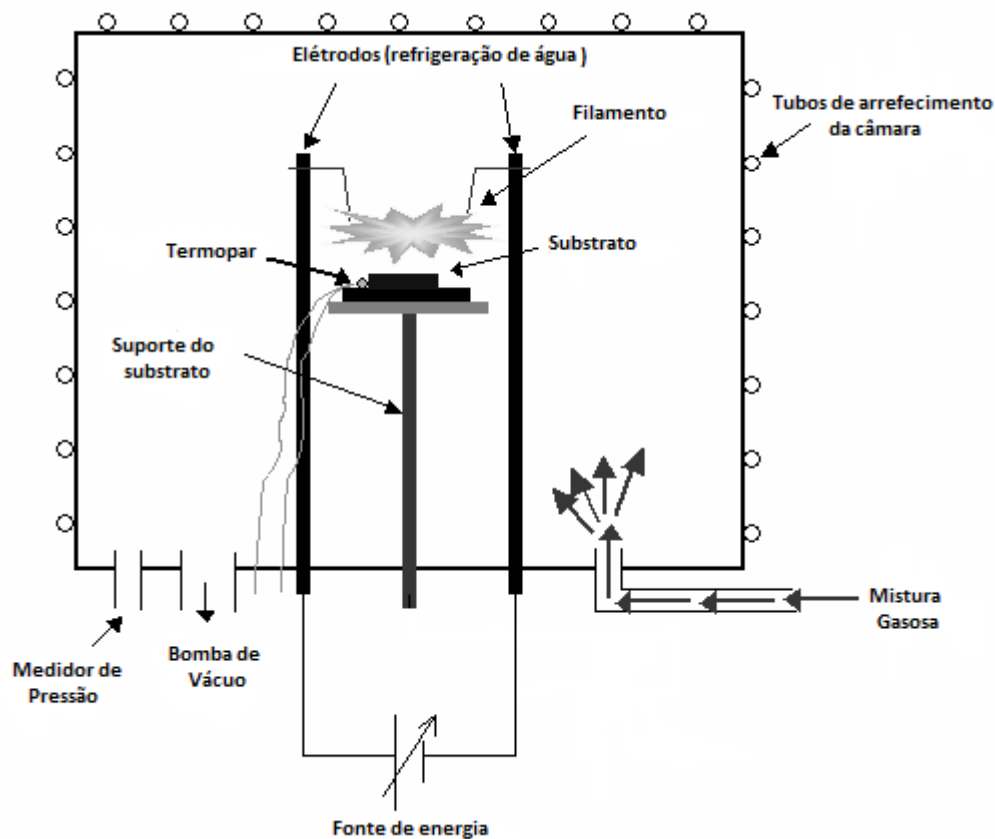
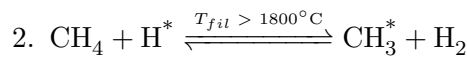
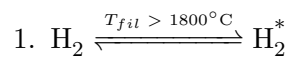


Figura 2.12: Representação esquemática de um reator HFCVD, adaptado de [28]



O gás entra no reator numa mistura de 0.1 a 2% de volume de metano ( $CH_4$ ) em hidrogénio ( $H_2$ ), a uma pressão de 10 a 100 Torr. O substrato deve estar entre os 750-950°C [26] e encontrar-se a milímetros do filamento, que é aquecido a uma temperatura superior a 1800°C [27]. A mistura gasosa poderá conter ainda o elemento de árgon, de modo a formar-se filmes NCD em vez de MCD, pois faz com que exista um menor crescimento dos grãos.

A mistura é ativada através dos filamentos quentes, onde os gases reagem de modo a produzir as espécies precursoras responsáveis pelo crescimento do diamante. Posteriormente, o hidrogénio molecular, ao passar entre os filamentos dissocia-se formando o hidrogénio atómico. De seguida, este reage com o metano formando radicais de metilo ( $CH_3^*$ ) [27]:



O filamento (temperatura superior a 1800°C) deve ser capaz de produzir hidrogénio atómico em grandes quantidades, a ponto de criar uma sobressaturação de hidrogénio atómico na região de crescimento, para que este possa estabilizar a superfície do diamante e fazer a erosão preferencial do grafite. Os reagentes podem atingir o substrato com uma combinação de processos de transporte, como o fluxo convectivo ou fluxo difusivo. Os radicais e outras espécies reagem sobre a superfície do substrato, iniciando o processo de crescimento do filme, através de processos de absorção e desorção. Através do processo de convecção algumas espécies são transportadas para outras partes do reator [50].

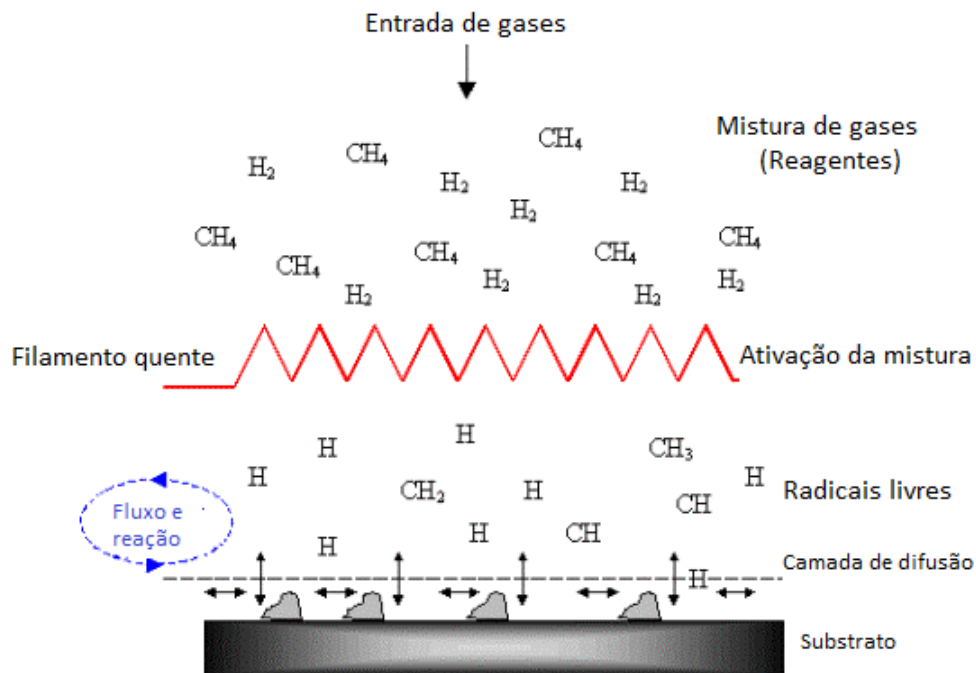


Figura 2.13: Diagrama do processo físico e químico do HFCVD, adaptado de [51].

O radical de hidrogénio atómico ( $H^*$ ) é responsável por diversos mecanismos:

- A deposição de carbono ocorre tanto na forma  $sp^3$  como na forma  $sp^2$ , contudo esta última estrutura acaba por ser eliminada devido à ação do hidrogénio atómico ou então devido à cinética da reação química entre  $H^*$  e a forma  $sp^2$ , que é cerca de 500 vezes mais rápida que a reação química entre  $H^*$  e a estrutura  $sp^3$  [52].
- $H^*$  pode recombinar-se na superfície do substrato formando novamente hidrogénio molecular. Esta reação exotérmica leva ao aquecimento do substrato durante a deposição do diamante [53].

A formação de hidrogénio atómico é dependente da temperatura à superfície do filamento e da pressão da mistura gasosa. Vários estudos mostram que a percentagem de  $H^*$  aumenta quando a temperatura do filamento é elevada e a pressão da mistura gasosa é baixa [27] (figura 2.14).

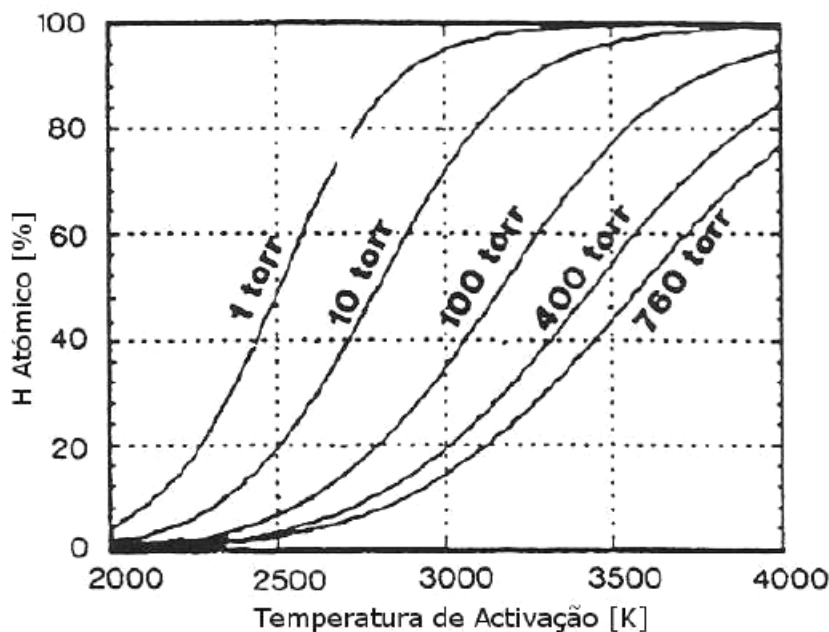


Figura 2.14: Gráfico representativo da influência da temperatura do filamento e da pressão do gás na produção de hidrogénio atómico, [27].

A temperatura do substrato está relacionada com os reagentes constituintes da mistura gasosa. Se atmosfera for rica em árgon, a temperatura da amostra é inferior à obtida no caso da ausência deste elemento químico, pois a condutividade térmica do árgon é inferior à condutividade térmica do hidrogénio [30]. Assim, numa deposição de filmes NCD, as amostras a revestir estarão a uma temperatura inferior à que irão ser sujeitas no caso de serem depositados filmes de MCD, caso a distância entre o filamento e a amostra seja mantida constante [30].

O árgon, juntamente com o hidrogénio e o metano, num reator faz com que se forme diamante nanocristalino. Este componente faz com que ocorra uma mudança na convecção do hidrogénio, ou seja, há uma minimização da dissociação do hidrogénio molecular no filamento, tendo como resultado uma diminuição da quantidade de hidrogénio atómico que atinge o substrato. Com uma menor quantidade de hidrogénio atómico à superfície, o crescimento a partir de diferentes espécies é favorecido, aumentando a probabilidade de se formar outros elementos carbonáceos.

A dissociação pode ser feita de duas maneiras: de forma catalítica, em que existe contacto com a superfície do filamento ou de forma térmica, em que nas zonas próximas do filamento, as temperaturas são elevadas. Normalmente, os filamentos usados são o tungsténio (W), o tântalo (Ta) e o Rénio (Re).

Com o aumento da temperatura do filamento de modo a aumentar a percentagem de hidrogénio atómico, vai existir a possibilidade de contaminação do filme de diamante com partículas constituintes do material dos filamentos. De modo a evitar esta possibilidade, é necessário que o material dos filamentos possua uma elevada temperatura de fusão. Para o Ta e o Re, o aumento da temperatura do filamento até 2400°C permite otimizar a taxa de crescimento para valores máximos, enquanto o W não é o mais indicado para aplicações a temperaturas tão elevadas uma vez que sofre uma grande deformação durante a carburação [54].

Tabela 2.4: Propriedades dos materiais utilizados como filamentos no reator HFCVD [55].

Propriedades	W	Ta	Re
Densidade [ $g.cm^{-3}$ ]	19.25	16.65	21.20
Ponto de Fusão [K]	3695	3290	3459
Resistividade Elétrica [ $m\Omega.cm$ ]	5.4	13.5	18
Condutividade térmica a 300 K [ $W.m^{-1}.K^{-1}$ ]	174	57	48
Expansão térmica a 25°C [ $10^{-6}.K^{-1}$ ]	4.5	6.3	6.2
Módulo de Young [GPa]	411	186	463

A distância dos filamentos ao substrato determina a temperatura de substrato adequada, pois é um parâmetro que garante a chegada do gás à superfície do substrato em condições de reagir e originar carbono na forma  $sp^3$ .

A densidade de nucleação depende da temperatura de substrato, devido ao estado de absorção à superfície do substrato, podendo dar-se de forma física e/ou química. Quando a temperatura de substrato aumenta, a absorção física passa para absorção química, aumentando assim a espessura de difusão e a eficiência de captura de precursores, provocando uma melhoria na taxa de nucleação e da densidade de nucleação [20].

Quando a nucleação em substratos possui apetência para formar carbonetos, a taxa de nucleação aumenta com o aumento da fração molar de  $CH_4$ , ou seja, aumenta com o aumento da concentração de metano no reator. A composição da atmosfera gasosa influencia tanto a densidade de nucleação, como o seu comportamento. Para baixas concentrações de metano, a uma certa altura, a nucleação entra em extinção, fazendo com que maior parte da superfície fique com uma baixa densidade de nucleação, mas com cristais de boa qualidade. Para

elevadas concentrações de metano, a taxa de nucleação é maior.

Para a deposição do diamante num reator HFCVD, é necessário seguir um correto procedimento de modo a obter-se um filme com qualidade e com as características desejadas.

### 2.9.1 Deposição de diamante em substratos de aço

O revestimento de diamante em substratos de aço apresenta algumas dificuldades e, apesar de alguma evolução nesta área, ainda continua a ser um problema complexo. O filme de diamante não pode ser aplicado diretamente num substrato ferroso, devido ao facto do carbono (elemento precursor do diamante) se difundir facilmente no interior da matriz ferrosa, não deixando iniciar a nucleação do diamante. Por isso, é necessário aplicar uma camada intermédia adequada de modo a obterem-se filmes de diamante com qualidade.

Durante a deposição do diamante CVD, o carbono difunde-se rapidamente para o substrato de aço, formando um composto constituído por grafite,  $Fe_3C$  e outros carbonetos, deixando para trás uma baixa quantidade de precursor de carbono e iniciando a ligação covalente de carbono, de modo a formar  $sp^3$ . Isto resulta em baixas densidades de nucleação, baixo crescimento do filme e baixa adesão ao substrato de aço [24]. O ferro é um material com uma elevada pressão de vaporização, fazendo com que se difunda no bloco de aço na direção da superfície do substrato durante o crescimento [24]. Além disso, a diferença entre o coeficiente de expansão térmica entre o diamante e o aço é demasiado elevado, provocando tensões residuais nos filmes de diamante e influenciando negativamente a adesão [24]. Sendo assim torna-se necessário haver uma camada intermédia entre o filme de diamante e o substrato de aço que deve respeitar os seguintes requisitos:

- funcionar como barreira para o carbono e o ferro, a temperaturas de deposição de diamante elevadas [56];
- aderir bem ao substrato de aço [56];
- proporcionar uma boa nucleação e um bom crescimento do diamante [56];
- suportar os níveis de tensão, principalmente originados pela possibilidade de incompatibilidade da expansão térmica entre o substrato de aço e a camada de diamante [56];
- ser estável termicamente, estruturalmente e geometricamente, quando submetido às temperaturas elevadas do processo CVD [24];
- possuir bom controlo da espessura do filme e da morfologia da superfície [24].

A nucleação depende principalmente da natureza química e do estado em que se encontra a superfície do substrato. O crescimento de diamante através do processo CVD é altamente dependente da natureza da superfície do substrato sem diamante, podendo ser dividida em três categorias principais: materiais formadores de carbonetos fortes (Si, Ti, Cr, W, SiC, e WC), dissolvente fortes de carbono (Fe, Co e Ni) e pequena ou nenhuma afinidade com o carbono (Cu e Au) [24].

A síntese de diamante sobre materiais formadores de carbonetos conduz à formação de revestimentos de diamante com boa aderência. O silício é um material com elevado ponto de fusão (1683 K) e um baixo coeficiente de expansão térmica, formando uma camada de carboneto localizada, sendo um material muito utilizado como camada intermédia no processo CVD [24]. Por outro lado, o crescimento de diamante em materiais dissolventes fortes de carbono (Aço) ou com nenhuma afinidade ao carbono (cobre) produzem revestimentos com fraca adesão.

De modo a obter-se uma boa difusão e uma correta afinidade ao carbono, o ferro deve difundir-se de forma adequada para a camada intermédia. A seguinte tabela representa como o ferro e o carbono se difundem perante diferentes materiais.

Tabela 2.5: Resumo representativo de como o ferro e o carbono se difundem perante diferentes materiais.

	Baixa Difusão	Difusão Média	Alta Difusão
Ferro	W, Ta, Cr	Cu, Au, Ag	Ti
Carbono	W	Ta	Ti e Cr

Entre estes materiais apresentados na tabela 2.5, Cu, Au e Ag não formam carbonetos, não sendo os mais adequados para a deposição de diamante. Cálculos efetuados sobre a profundidade de difusão mostram que o tungsténio, o crómio e tântalo são materiais que impedem a difusão do ferro, enquanto que para o titânio e o silício são necessárias elevadas espessuras para se tornar uma boa barreira à difusão do ferro [24].

### 2.9.2 Deposição de diamante em substratos de aço com CrN como camada intermédia

Ao longo do tempo tem-se estudado a aplicação do revestimento de CrN como camada intermédia, preparada por deposição física de vapor ou por nitretação galvanizada, obtendo-se deposição de filmes de diamante por CVD com boa qualidade. Este material como camada intermédia é um fino revestimento que apresenta uma elevada dureza, uma boa resistência à oxidação e à corrosão, uma boa tenacidade, uma boa ductilidade e um baixo coeficiente de atrito, sendo ideal para aplicações plásticas e metálicas. Promove a difusão ao longo do bloco através do material de substrato, permitindo a adesão entre o revestimento de diamante e o molde, não afetando nem as propriedades do filme do diamante, nem da ferramenta moldante [8].

O nitreto de crómio tem uma importância tecnológica considerável devido ao baixo custo do crómio e do azoto e porque se podem formar ligações entre os dois elementos, apesar da afinidade do N com o Cr ser mais baixa do que com o Ti. É um composto intersticial, onde os átomos de azoto ocupam os interstícios octaédricos. Apresenta uma cor cinzento-escura e é insolúvel em água. A temperatura de fusão do CrN é de 2043 K (1770°C) e a sua densidade é de  $5900 \text{ Kg/m}^{-3}$ . Além destas características, o CrN possui um coeficiente de expansão térmica ( $\alpha = 7.14 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) semelhante ao do diamante, provocando uma baixa tensão térmica no diamante e, conseqüentemente, uma boa aderência sobre a amostra [58].

No entanto, é necessário ter em atenção o tipo de aço que se utiliza. Nos aços-ferramenta, a difusão do nitrato de cromo é bem sucedida devido às elevadas tensões térmicas que esta camada aplica sobre o aço, apresentando uma melhor aderência do filme de diamante. Todavia, em aços inoxidáveis, esta camada já não é a mais adequada, pois o coeficiente de expansão térmica é mais elevado. Borges e colaboradores [57] aplicaram um processo de nitruração que aumenta a quantidade de CrN sobre as superfícies de aços inoxidáveis AISI 304, obtendo uma elevada densidade de nucleação e um filme de diamante uniforme com boa adesão.

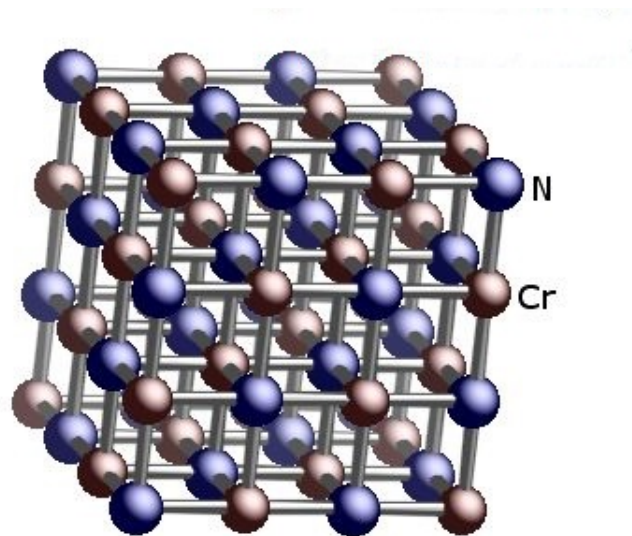


Figura 2.15: Esquema representativo da estrutura química do Nitreto de Crómio, adaptado de [55].

## Capítulo 3

# Procedimento Experimental

Neste capítulo será descrita a metodologia utilizada na deposição do filme de diamante, caracterizando as amostras utilizadas, o pré-tratamento e os equipamentos de deposição. Será ainda estudado as principais técnicas de caracterização de filmes de diamante, de modo a compreender-se os seus principais objetivos e o motivo de serem utilizados na análise de filmes de diamante. Por fim é descrito como foi realizado o processo de microinjeção, as condições de processamento utilizadas e como foi realizada a caracterização das micro-peças.

### 3.1 Bloco de moldação

Neste trabalho foi utilizado um bloco de micromoldação de aço AISI P20 (figura 3.1), para produzir micro-peças que, geometricamente, consistem numa placa de  $16 \times 10\text{mm}$  com um orifício retangular central (figura 3.2). Este bloco de moldação possui um revestimento de CrN. No apêndice A, encontra-se o desenho técnico representativo do bloco de moldação (revestimento na superfície moldante) e no apêndice B o desenho técnico da micro-peça.

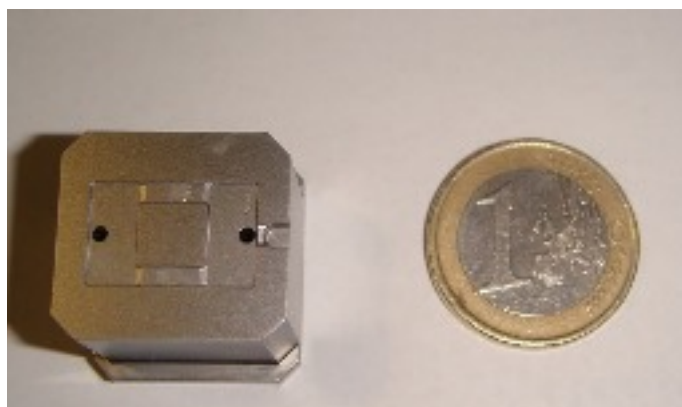


Figura 3.1: Bloco de moldação.

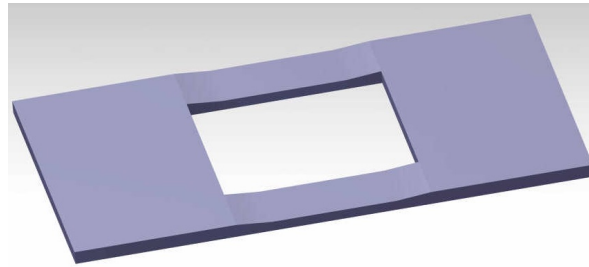


Figura 3.2: Representação da micro-peça modelada no *software* CATIA V5R19.

O aço AISI P20 é um aço ferramenta de baixa liga. É um aço polido, sendo possível obter-se superfícies espelhadas, estando apto para o fabrico de moldes de injeção de plásticos e matrizes para a fundição sob pressão de ligas leves [59]. Quando se deseja maior resistência ao desgaste, pode ser submetido a tratamentos termoquímicos como a cementação ou a nitruração [59]. A tabela 3.1 apresenta a composição química do aço em estudo e a tabela 3.2 apresenta as principais propriedades deste material.

Tabela 3.1: Composição química do Aço AISI P20 [60].

Composição	Peso (%)
Carbono	0.28-0.40
Manganésio	0.6-1
Silício	0.2-0.8
Crómio	1.4-2
Molibdénio	0.3-0.55
Cobre	0.25
Fósforo	0.03
Enxofre	0.03

Tabela 3.2: Principais propriedades do aço AISI P20 [60].

Propriedades mecânicas	
Densidade	7850 $kg/m^3$
Coefficiente de Poisson	0.27-0.3
Módulo de Young	190-210 GPa
Propriedades térmicas	
Coefficiente de expansão térmica	12.8 $10^{-6} K^{-1}$

## 3.2 Revestimento de nitreto de crómio

O revestimento de CrN foi efetuado na empresa PRIREV (Vagos, Portugal) que utilizou o processo PVD [61]. Este processo permitiu a produção de um revestimento cerâmico fino com elevada aderência em toda a superfície moldante, depositado por plasma altamente ionizado



numa câmara de vácuo. O revestido foi previamente revenido a 450°C, de modo a evitar perdas de dureza. O equipamento utilizado designa-se por *random arc*.



Figura 3.3: Equipamento utilizado no revestimento do CrN [62].

A tabela 3.3 mostra as propriedades do revestimento, como fornecidas pelo fabricante.

Tabela 3.3: Dados técnicos do Revestimento de Nitreto de Crómio, adaptado de [62].

Propriedades	Valores	Unidades
Dureza	$2100 \pm 300$	HV
Temperatura de oxidação	$700 \pm 50$	°C
Rugosidade	0.2	$\mu\text{m}$
Coefficiente de atrito	0.5-0.6	Adimensional
Espessura	2-6	nm
Cor	Cinzento	Adimensional

### 3.3 Aplicação da máscara

Com o objetivo de obter o filme de diamante em apenas numa das vias de moldação, foi necessário executar uma metodologia apropriada.

Inicialmente, foi elaborada uma primeira máscara, utilizando-se um parafilme de plástico, com a forma do revestimento de diamante desejado e colocado no bloco de moldação (figura 3.4).



Figura 3.4: Aplicação da primeira máscara: Bloco de moldação com parafilme de plástico numa das vias de moldação

Posteriormente, foi aplicada uma segunda máscara utilizando-se uma solução líquida de cera preta (Apiezon). O bloco de moldação é inserido na estufa durante 24 horas a 80°C com o objetivo de solidificar a cera (figura 3.5a). No final, o parafilme foi removido, revelando a superfície moldante a ser revestida com filme de diamante (figura 3.5b).

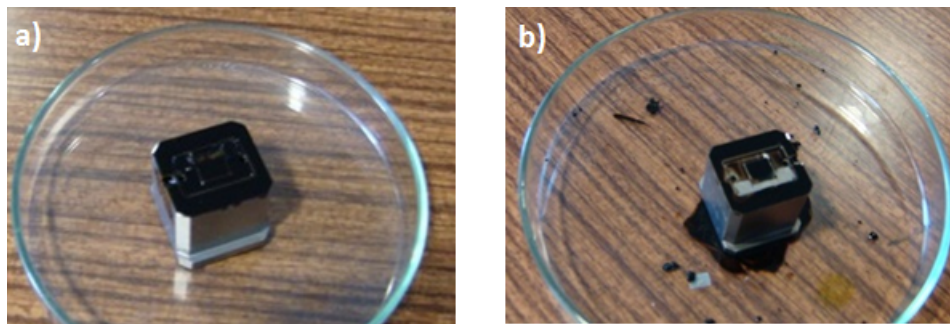


Figura 3.5: Representação prática da seguinte metodologia: a) Aplicação da cera preta sobre a superfície do bloco de moldação; b) Bloco de moldação com a primeira máscara removida, revelando a superfície a ser revestida.

### 3.4 Pré-tratamento

Com o objetivo de aperfeiçoar e aumentar a densidade de nucleação, foi efetuado um pré-tratamento.

O bloco de moldação sofreu um pré-tratamento com pó de diamante com tamanho de grão de 0.25  $\mu\text{m}$ , dissolvido em 20 mL de etanol puro, sendo colocado num banho de ultra-sons a 37°C durante 3 horas. O processo foi efetuado através das seguintes etapas:

1. **Limpeza do substrato:** o bloco de moldação foi colocado num banho de acetona em ultra-sons durante 5 minutos, de modo a eliminar qualquer tipo de sujidade;

2. **Seeding:** O bloco de moldação foi colocado na solução de pó diamante dissolvida em etanol puro, em ultra-sons, durante 3 horas. Durante este tempo, foi necessário ter em atenção

a evaporação do etanol puro, sendo importante a contínua compensação desta substância;

**3. Limpeza do pó de diamante:** Após o *seeding*, o bloco de moldação foi retirado do banho de ultra-sons e colocado num banho de acetona durante 5 minutos, com o objetivo de remover os grãos de diamante soltos na superfície moldante.

Após o pré-tratamento mencionado anteriormente, o bloco de moldação foi mergulhado em limonene, num banho de ultra-sons, de modo a retirar a cera preta solidificada, e limpo posteriormente com etanol puro.

## 3.5 Deposição do filme de diamante

### 3.5.1 Equipamento de deposição

O Reator HFCVD apresentado na figura 3.6 foi utilizado para efetuar a deposição do filme de NCD na superfície moldante numa das vias de moldação.

O reator é composto por controladores de caudal *Mass Flow Controllers* (MFC,) calibrados para  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $Ar$  e  $NH_3$ , que controlam a entrada de gases no reator . Neste caso, os gases utilizados para a deposição são o  $H_2$ ,  $CH_4$  e  $Ar$ . O árgon é utilizado de modo a ser possível se depositar um filme de diamante nanocristalino.

Neste reator existe um anel perfurado que cria um efeito "chuveiro" dos gases perto dos filamentos e um porta substratos perfurado que permite a circulação de gases, facilitando assim o fluxo de gases na câmara de vácuo.

Na figura 3.6, verifica-se a existência de uma zona central constituída pelo equipamento de controlo e monitorização dos gases, pressão, diferença de potencial, intensidade de corrente e quadro elétrico.

Durante a deposição, os filamentos tendem a dilatar-se e, conseqüentemente a encurvar-se devido à expansão térmica. Por isso, este reator possui uma estrutura ligada às placas no exterior, que permite efetuar um controlo manual do movimento linear e, assim, manter constante a distância entre as placas que suportam os filamentos.



Figura 3.6: Reator HFCVD utilizado para efetuar a deposição do filme de diamante nanocristalino.

O reator possui 6 planos para a colocação dos filamentos, que podem ser dispostos horizontalmente, verticalmente ou em ambas as direções [54]. Nesta experiência, foram colocados 3 filamentos horizontalmente (figura 3.7).



Figura 3.7: Representação do bloco de moldação com os 3 filamentos colocados horizontalmente.

### 3.5.2 Tipo de filamento utilizado e condições de deposição

Na deposição foram utilizados 3 filamentos de tântalo com 0.25mm de diâmetro e 100mm de comprimento, dispostos horizontalmente. Antes da sua utilização, foi necessário limpar os filamentos com acetona, de modo a remover possíveis resíduos que pudessem prejudicar a deposição. Os filamentos estão a uma distância de 8mm da superfície do substrato.

Na tabela 3.4, encontram-se especificadas as condições necessárias para a deposição:

Tabela 3.4: Condições de Deposição.

Parâmetros	Valores	Unidades
Temperatura do bloco de moldação	700±50	°C
Temperatura do filamento	2100±50	°C
Tempo de deposição	14	horas
Fluxo de $Ar$	100	<i>sccm</i>
Fluxo de $H_2$	98	<i>sccm</i>
Fluxo de $CH_4$	2	<i>sccm</i>
Pressão	30	Torr

Resumidamente, a deposição do filme de diamante foi efetuada através das seguintes etapas:

1. **Bloco de moldação em pressão de vácuo:** De modo a evitar efeitos de contaminação

- com gases indesejáveis, o bloco de moldação foi inserido na câmara de vácuo durante 30 min com uma pressão na ordem dos  $10^{-3}$ Torr;
2. **Início da deposição:** A pressão foi ajustada para um valor constante de 30 Torr (isto foi possível devido à existência de válvulas reguladoras de pressão), o sistema de arrefecimento da água foi ligado e as condições de deposição referidas na tabela 3.4 aplicadas. Foi iniciado o sistema de aquisição da temperatura do filamento e da fonte de alimentação, permitindo o controlo da corrente (I) e da tensão (V) de acordo com a temperatura do substrato necessária.
  3. **Fim da deposição:** Ao fim de 7 horas começou-se a diminuir a temperatura do substrato, reduzindo-se a tensão e a intensidade. Quando a temperatura do substrato atingiu os  $100^{\circ}\text{C}$ , desligou-se o fluxo de gases e o sistema de arrefecimento da água e a válvula de ar foi aberta para estabilizar a pressão.

No final, o bloco de moldação foi retirado do reator e colocado a arrefecer. No dia seguinte, foram realizadas novamente mesmas as etapas, de modo a perfazer um tempo de deposição de 14 horas.

De um modo geral, o procedimento experimental necessário para se conseguir obter o filme de diamante, encontra-se resumido na figura 3.8.

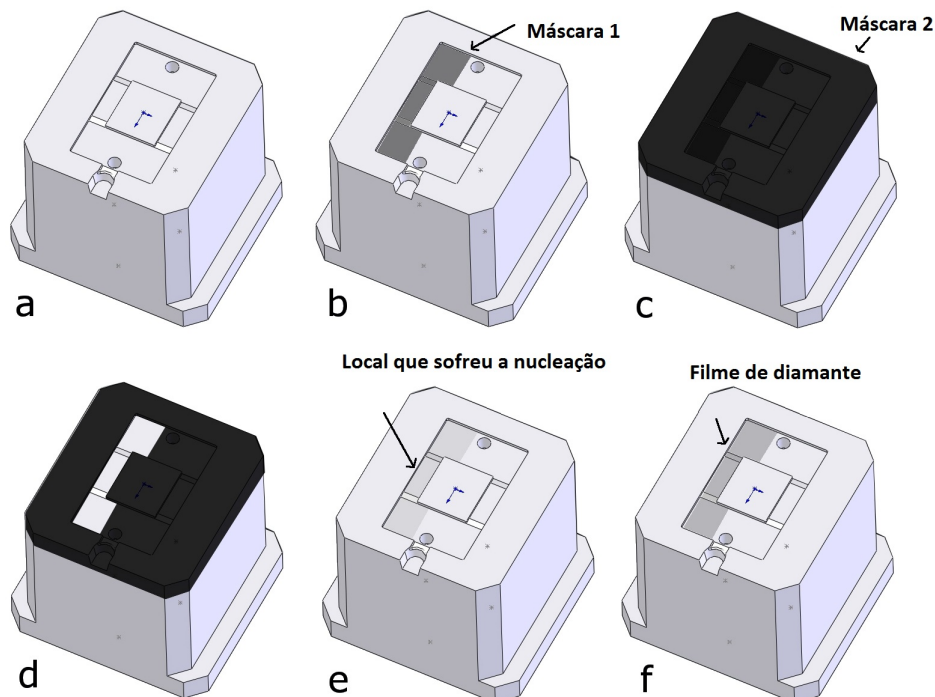


Figura 3.8: Esboço das etapas necessárias para se alcançar o filme de diamante em uma das vias de moldação: a) Bloco de moldação sem revestimento. b) Localização da máscara 1 (máscara de parafilme). c) Aplicação da segunda máscara na superfície moldante (cera preta). d) Máscara 1 removida, revelando a superfície a ser revestida. e) Após o *seeding*, remove-se a cera preta. f) Bloco de moldação após o processo de deposição - filme de diamante.

## 3.6 Caracterização dos Filmes

Após a deposição do revestimento, foi efetuada a caracterização do filme de diamante nanocristalino através das seguintes técnicas: SEM e Espectroscopia de Raman. Nos seguintes sub-capítulos serão descritas estas técnicas.

### 3.6.1 Microscopia

A Microscopia Eletrónica de Varrimento de Electrões (SEM) é uma técnica muito importante pois permite obter uma imagem geral da morfologia do revestimento, ou seja, permite efetuar uma análise detalhada dos cristais e da morfologia da superfície dos filmes.

Numa análise de SEM, um feixe de electrões (electrões primários) incide na superfície a analisar, gerando uma desagregação de electrões (electrões secundários). Estes electrões são captados e apresentados no monitor em função da posição da amostra [63].

Esta técnica de caracterização apresenta várias vantagens em relação aos microscópios óticos, tais como:

- Maior ampliação (de 50 a 40000 $\times$ ), permitindo ampliar a um nível mais elevado amostras mais espaçadas [19, 64];
- Maior controlo da ampliação, devido ao uso de eletroímãs em vez de lentes [64];
- Elevada resolução (2.5 a 10 nm) [19];
- Capacidade de obter imagens tridimensionais e reais [19, 64].

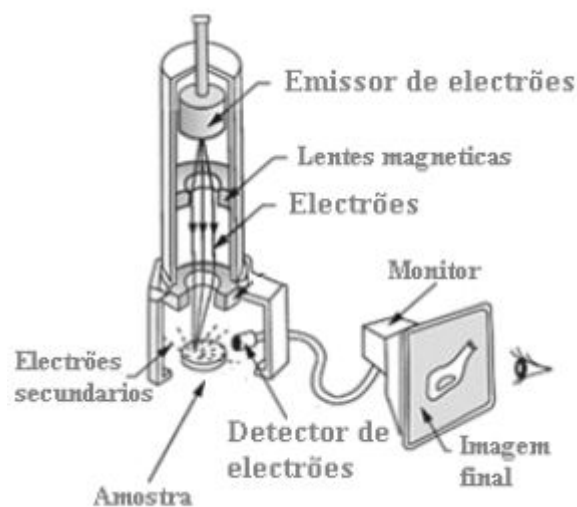


Figura 3.9: Princípio de Funcionamento do microscópio SEM [64].

A interação dos elétrons primários com os átomos da amostra causam uma transição, resultando numa emissão de um raio-X. O raio-X emitido tem uma energia característica de cada material, em que a sua deteção e medição permite obter uma análise do elemento por espectroscopia EDS (*Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy*). Assim, o EDS permite determinar e quantificar os elementos químicos presentes no revestimento e, ainda através do raio-X, formar mapas ou linhas de perfil, mostrando a distribuição do elemento na amostra.

Neste trabalho foi utilizado o SEM/EDS-Hitachi 4100 (figura 3.10) e o Microscópio ótico Nikon Eclipse LV150.

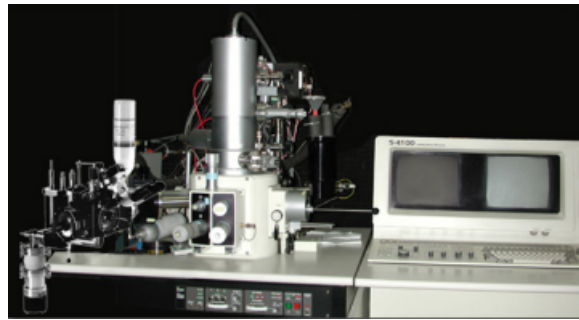


Figura 3.10: Imagem do microscópio eletrónico com emissão por efeito de campo Hitachi-S4100.

### 3.6.2 Espetroscopia de Raman

A espectroscopia de Raman é uma técnica de caracterização não destrutiva que se baseia no fenómeno da dispersão da luz, ou seja, um feixe de luz monocromático é emitido em direção à amostra, provocando colisões entre os fotões e a superfície da amostra. Se a colisão for elástica, os fotões dispersos possuem a mesma energia que os fotões incidentes, enquanto que se a colisão for inelástica, os fotões dispersos poderão possuir energia superior ou inferior à energia dos fotões incidentes. Logo, para um fotão incidente de energia  $h\nu$  pode-se ter um fotão disperso com energia [19]:

1.  $h\nu' = h\nu \rightarrow$  Dispersão de Rayleigh
2. Dispersão de Raman =  $\begin{cases} h\nu' < h\nu & \text{Stokes} \\ h\nu' > h\nu & \text{Anti-Stokes} \end{cases}$

A dispersão elástica de fotões pelo material sem alteração do comprimento de onda da radiação incidente é designada por Dispersão de Rayleigh. Já na dispersão de Raman, os fotões constituintes da radiação incidente interagem com os fonões da rede cristalina. A energia dos fotões pode aumentar (Desvio Anti-stokes) se houver uma absorção de fonões e diminuir caso haja emissão de fonões para a rede cristalina (Desvio Stokes). Neste caso há um aumento ou uma diminuição da frequência da radiação difundida, respetivamente, com a correspondente alteração do comprimento de onda. Na dispersão de Raman a variação do campo elétrico vai alterar a distribuição de carga dos átomos criando dipolos a variarem à mesma frequência que a radiação eletromagnética incidente. A alteração da distribuição



de carga vai depender da localização relativa dos vários átomos do material, dependendo da posição instantânea dos mesmos. Assim, átomos abrangidos pela radiação eletromagnética em diferentes posições relativas irão ter a sua nuvem eletrónica a variar de forma diferente [66]. Esta diferença implica a existência de dipolos a vibrarem com diferentes energias, logo a radiação eletromagnética emitida poderá ser maior ou menor que a incidente dando origem à dispersão de Raman [66]. Esta dispersão pode ser interpretada como uma alteração no estado vibracional da molécula devida à interação com a radiação eletromagnética incidente [66]. O momento dipolar oscilante induzido pela radiação eletromagnética coloca a molécula num estado de energia virtual, cuja energia não é necessariamente coincidente com algum estado quântico eletrónico particular da molécula, logo mantém-se no estado fundamental [66]. No entanto, durante a interação com a radiação eletromagnética, a molécula pode alterar o seu estado de vibração, ganhando ou perdendo um (ou mais) quantas de energia vibracional [66].

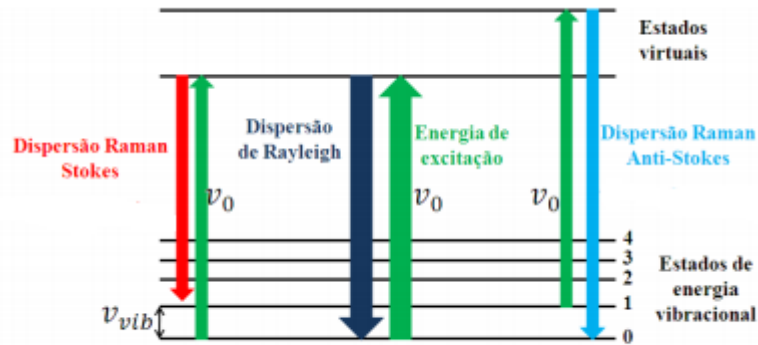


Figura 3.11: Esquema da troca de energia existente no espectro de Raman [66].

### 3.6.3 Espectroscopia de Raman - filmes de diamante

A espectroscopia de Raman é a técnica de caracterização mais utilizada para determinar a qualidade e as características do filme de diamante, contudo, a natureza policristalina dos filmes complica a análise dos espectros, pois as fases não-diamante produzem várias bandas que se sobrepõem na zona do pico do diamante [65]. Para uma melhor caracterização, é muitas vezes necessário subtrair uma linha de base ao espectro de Raman e, matematicamente, decompô-lo em pico de diamante através da função Lorentziana e decompô-lo em bandas não-diamante com a função Gaussiana, usando *softwares* como o Peak Feat ou o Origin Pro 8. Para quantificar a proporção de diamante,  $f_q$ , poderá ser utilizada a relação entre a área dos picos de diamante e o somatório da área de todas as bandas presentes no espectro de raman [67, 68]:

$$f_q = \frac{75A_{diamante}}{75A_{diamante} + \sum(75A_{outrasbandas})} \quad (3.1)$$

O fator 75 tem em consideração a dispersão de Raman mais eficaz em estruturas  $sp^2$  para o comprimento de onda do laser utilizado [68].



A equação 3.2 representa o fator de qualidade  $Q$ , ou seja, é a relação entre a intensidade para o pico de diamante e a soma dessa intensidade com a intensidade do pico da grafite [65].

$$Q = \frac{I_d}{I_d + I_{glc}} \quad (3.2)$$

O fator de qualidade toma o valor de 1 para diamante puro.

Esta técnica de caracterização permite identificar várias fases de carbono, como se pode observar pela tabela 3.5.

Tabela 3.5: Características do espectro de Raman para diferentes bandas [33].

Banda de dispersão $cm^{-1}$	Fases do carbono
1140	Diamante nanocristalino
1140-1490	Carbono $sp^3$ desordenado
1150-1490	Diamante nanocristalino
1326	Diamante Hexagonal
1331-1336	Diamante natural
1333-1345	Diamante policristalino
1350-1590	Grafite microcristalina (Bandas D e G)
1357	Grafite Policristalina
1350,1580 e 1620	Grafite microcristalina
1355-1580	Diamond Like Carbon (DLC)
1357-1580 (banda grande)	Carbono Vítreo
1360	Grafite desordenada
1389	Grupo anti-fase $CH_3$ vibrações de deformações
1400-1470	Grupo anti-fase $CH_3$ e $CH_4$ vibrações de deformações
1450-1550	Carbono amorfo ou DLC
1480	Estruturas $sp^2$ amorfas
1500	Carbono amorfo
1510-1560	Pontes de grafite ou diamante
1550 (banda grande)	Carbono fora da estrutura de não-diamante
1560	Banda G (Grafite)
1560 (banda Grande)	Fases de carbono com inclusões de estruturas similares à da grafite
1580	Grafite (cristalina, cristalina hexagonal e natural)
1581	Grafite (cristalina e cristalina hexagonal)
1600	Banda D (Grafite microcristalina)

A espectroscopia de Raman foi efetuada num sistema JOBIN YVON HR800UV, à temperatura ambiente, com um laser de comprimento de onda de 532 nm.

### 3.6.4 Tensões residuais nos filmes de diamante

Os filmes de diamante crescidos por CVD, dadas as características do seu crescimento, incorporam em si tensões internas que de forma simplista, podem ser entendidas como sendo de origem térmica, intrínsecas e de incompatibilidade na rede [69].

As tensões térmicas estão fundamentalmente associadas à diferença entre coeficientes de expansão térmica do diamante e do material do substrato [69]. As tensões intrínsecas surgem da presença de impurezas e de vários tipos de defeitos, bem como de falhas e deslocamentos da estrutura cristalina do diamante [69]. Finalmente as tensões de incompatibilidade na rede estão relacionadas com os parâmetros de rede constituintes do filme e do substrato [69].

Como referido acima, a tensão térmica advém das diferenças entre o coeficiente de expansão térmica do filme de diamante e do substrato e pode ser determinado pela seguinte equação [69]:

$$\sigma_{th} = \left[ \frac{E_d}{(1 - \nu_d)} \right] \int_{20}^{T_2} (\alpha_f - \alpha_s) dT, \quad (3.3)$$

onde  $E_d$  é o módulo de Young do diamante e toma o valor de 1050 GPa,  $\nu_d$  é o coeficiente de poisson e toma o valor de 0.1,  $\alpha_f$  e  $\alpha_s$  são os coeficientes de expansão térmica do filme de diamante e do substrato, respetivamente, e  $T_2$  representa a temperatura de deposição [69]. Uma vez que os coeficientes de expansão térmica do substrato e do filme variam com a temperatura, foi utilizada uma correlação proposta por Slack e Bartram [70], que determina o coeficiente de expansão térmica do diamante e do silício:

$$\alpha_d = -2.00345 + 0.01191T - 5.58183 \times 10^{-6}T^2 \quad (3.4)$$

$$\alpha_{Si} = 0.7767 + 0.00737T - 3.97211 \times 10^{-6}T^2 \quad (3.5)$$

As unidades encontram-se em  $10^{-6}K^{-1}$  e a temperatura é expressa em K. Neste trabalho, a camada intermédia utilizada é o CrN, por isso foi utilizada a seguinte fórmula proposta por Jansen e Colaboradores [58]:

$$\alpha_{CrN} = \alpha_{Si} - \frac{d\sigma/dT}{[E/(1 - \nu)]_{CrN}}, \quad (3.6)$$

em que  $[E/(1 - \nu)]_{CrN}$  toma o valor de 373 GPa e  $d\sigma/dT$  toma o valor de 1.7 MPa/K [58].

A tensão intrínseca encontra-se relacionada com a presença de diferentes tipos de defeitos, contornos de grãos e impurezas [69]. Os contornos dos grão têm sido identificados como

o fator dominante das tensões intrínsecas do filme de diamante [69]. Durante o processo de crescimento dos cristais estes coalescem, exercendo uma força de compressão através das fronteiras de grão [69]. Uma vez que a energia existente entre os limites interfaciais dos grãos é menor que a energia resultante da soma de duas superfícies de grãos separadas, este mecanismo de relaxamento do contorno do grão é energeticamente favorável para o processo de crescimento [69]. Contudo, este mecanismo é limitado pela adesão dos grãos ao substrato, o que causa uma tensão à tração no filme [69]. Esta tensão intrínseca é dada pela seguinte equação [69]:

$$\sigma_{in} \approx \left[ \frac{E_d}{(1 - \nu_d)} \right] \left[ \frac{\delta}{d} \right], \quad (3.7)$$

em que  $\delta$  representa o relaxamento constrangido da constante de rede do diamante que toma o valor constante de 0.077 nm e  $d$  representa o tamanho médio do grão constituinte do filme de diamante.

Como referido atrás, a tensão de incompatibilidade de rede está relacionada com os parâmetros de rede constituintes do filme e do substrato. Este tipo de tensão é muitas vezes observado por um largo deslocamento em linhas de Raman ( $200\text{cm}^{-1}$ ) do pico de diamante a partir do seu pico não tensionado ( $1332\text{cm}^{-1}$ ) [69]. Uma vez que este nível de deslocamento não foi observado neste trabalho, este componente foi desprezado. Logo, teoricamente, a tensão total do filme de diamante resulta na seguinte equação [69]:

$$\sigma_t = \sigma_{th} + \sigma_{in} \quad (3.8)$$

Anger e Dory [71] apresentaram um método experimental para determinar as tensões presentes nos filmes de diamante, com base no deslocamento da posição típica do filme de diamante. Propuseram que, quando o pico de diamante se encontra dividido em 2, devido ao fonão singlet e ao fonão doublet, se pode efetuar uma estimativa experimental da tensão do revestimento com base nas seguintes equações:

$$\sigma_s = 1.08(\nu_s - \nu_0) \quad (3.9)$$

$$\sigma_d = -0.384(\nu_d - \nu_0), \quad (3.10)$$

onde  $\nu_0=1332\text{cm}^{-1}$  e representa o pico de diamante não tensionado,  $\nu_d$  o máximo duplicado e  $\nu_s$  o desvio máximo do singlet.

Como na maioria dos casos a divisão da linha Raman devido ao singlet e ao doublet não é óbvia, Ralchenko e colaboradores [72] propuseram que a posição observada do pico,  $\nu_m$ , está localizada no centro, entre a singlet,  $\nu_s$ , e o doublet,  $\nu_d$ . Logo tem-se que:

$$\nu_m = \frac{1}{2}(\nu_s + \nu_d) \quad (3.11)$$

Combinando as equações 3.9, 3.10 e 3.11 obtém-se então que:

$$\sigma_{pr} = -0.567(\nu_m - \nu_0) \quad (3.12)$$

A tensão residual medida poderá ser compressiva ou de tração. Uma tensão residual compressiva resulta numa baixa densidade de contornos de grão, fazendo com que os filmes sejam mais densos, favorecendo certas propriedades como a resistência à fratura. A tensão residual de tração, numa primeira fase, resulta da coalescência inicial dos grãos durante o crescimento do filme, favorecendo a formação de fronteiras de grãos. Por vezes esta tensão não é favorável, pois permite a formação de  $sp^2$  no contorno dos grãos, tornando o filme mais pobre e pouco denso. Contudo, vários estudos têm associado a tensão de tração à menor energia livre que ocorre quando duas superfícies de dois grãos vizinhos formam uma nova fronteira de grão [73].

### 3.7 Microinjeção do termoplástico

Para a produção das micro-peças, foram utilizados dois blocos de micromoldação: o bloco de moldação que sofreu revestimento de filme de diamante numa das vias e que possui na outra via de moldação revestimento de nitreto de cromo (figura 3.12a) e um bloco de moldação com dimensões semelhantes, mas que contém apenas acabamentos superficiais diferentes em cada via da superfície moldante (figura 3.12b). Para cada bloco de moldação (figura 3.13), foram consideradas 8 condições de injeção, sendo produzidas 30 micro-peças de PP para cada condição de processamento.

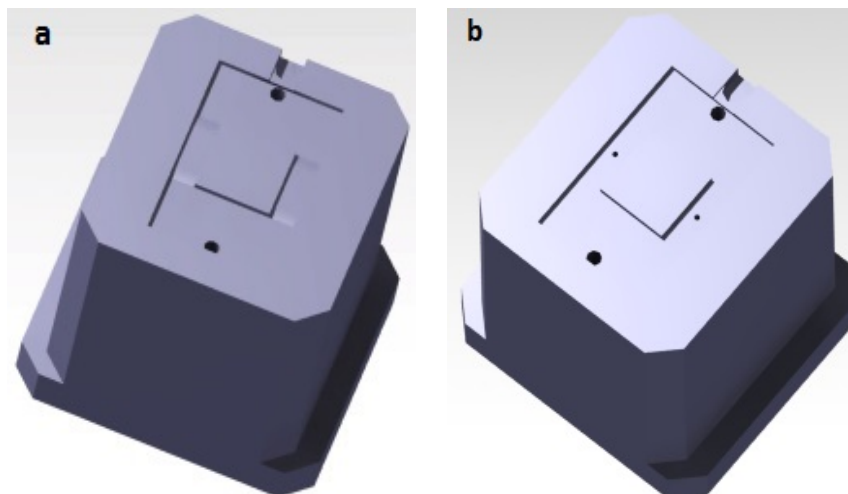


Figura 3.12: Vista isométrica modelada no *software* CATIA V5R19 dos blocos de moldação: a) Bloco de moldação que possui filme de diamante em uma das vias de moldação; b) Bloco de moldação que possui diferentes acabamentos superficiais em cada uma das vias.

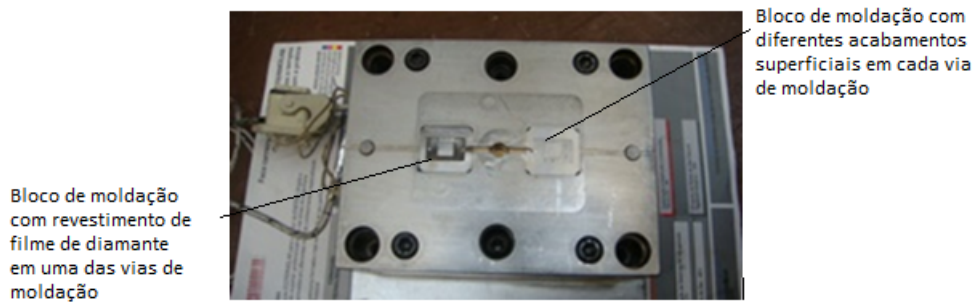


Figura 3.13: Imagem dos dois blocos de moldação dispostos no molde.

O segundo postigo foi só utilizado para aproveitamento do processo de injeção, sendo os resultados desta moldação apresentados mas não fazendo parte dos objetivos propostos inicialmente. Este segundo bloco possui duas vias de moldação com acabamentos superficiais diferentes, mas com rugosidades semelhantes. Uma das vias de moldação foi produzida por fresagem convencional e a outra via foi produzida através de eletroerosão (figura 3.14). No apêndice C, encontra-se o desenho técnico deste segundo bloco de moldação.

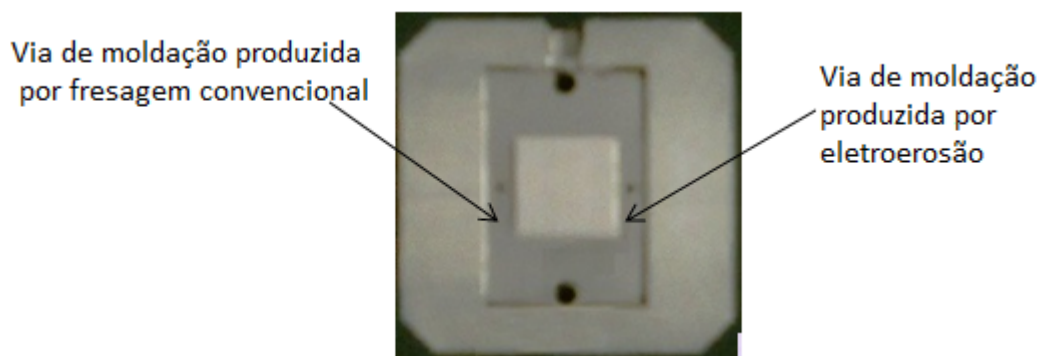


Figura 3.14: Representação dos processos utilizados na produção das vias de moldação do segundo bloco de moldação.

### 3.7.1 Material

O material utilizado para produzir as micro-peças foi o polímero semi-cristalino PP HP500N produzido pela empresa *Based Polyolefins Europe*. É um homopolímero muito utilizado no processo de moldação por injeção, possuindo uma boa rigidez e facilidade em fluir.

A tabela 3.6 apresenta as principais propriedades deste polímero.

Tabela 3.6: Dados técnicos do Polipropileno HP500N [74].

Propriedades	Valores	Unidades
Densidade	0.9	$g/cm^3$
Índice de Fluidez (MFR)	1.2 (230°C,2.16 Kg)	$g/min$
Caudal volúmico do fluido	1.6 (230°C,2.16 Kg)	$cm^3/min$
Módulo de Young	1550	MPa
Tensão de cedência	35	MPa
Extensão de rotura	>50	%

Este material apresenta uma resistência de impacto Charpy sem entalhe de  $30kJ/m^2$  a  $0^\circ C$  e de  $110kJ/m^2$  a  $23^\circ C$ . Já a resistência ao impacto Charpy com entalhe toma o valor de  $3kJ/m^2$  ( $23^\circ C$ ). Relativamente às suas propriedades térmicas, apresenta uma temperatura de deflexão de  $95^\circ C$  a  $0.45MPa$  [74].

### 3.7.2 Equipamento

A moldação por injeção foi efetuada na máquina de moldação por injeção Dr. Boy 12 A (figura 3.15). É um equipamento totalmente hidráulico, projetado para pequenos moldes, permitindo uma elevada precisão de medição desde  $0.0001$  a  $0.01mm^3$  [75]. Combina as características técnicas necessárias para a microinjeção com a acessibilidade. A tabela 3.7 mostra as principais características da máquina de injeção utilizada.

Tabela 3.7: Características da Máquina de moldação por injeção Dr.Boy 12 A [75, 8].

Características	Valores	Unidades
Diâmetro do fuso	18	mm
Razão L/D do fuso	18:1	Adimensional
Curso máximo do fuso	40	mm
Volume máximo do curso (teórico)	4.5	$cm^3$
Peso de injeção máximo (PS)	4.45	g
Força de injeção	37.1	kN
Fluxo de injeção	30.6	$g/s$
Fluxo de injeção máximo	15.6	$cm^3 s^{-1}$
Velocidade de curso máximo	500	$min^{-1}$
Força de Fecho	129	kN
Pressão de injeção máxima	240	MPa
Volume de injeção	0.1	$cm^3$
Altura mínima do molde	100	mm

A sua unidade de injeção é constituída somente por um fuso e não por um sistema pistão/fuso ou pistão/pistão. Possui um sistema de regulação de temperatura do molde e uma unidade de controlo externo de resistências utilizado para controlar a temperatura de moldação, como se pode ver pela figura 3.15 [8].



Figura 3.15: Máquina de microinjeção por moldação Dr. Boy 12 A.

O sistema de controlo de temperatura serve apenas para o aquecimento antes da injeção e arrefecimento após a fase de compactação. O aquecimento ocorre através de duas zonas controladas individualmente, em que cada uma contém duas resistências e um termopar tipo K. O controlo de temperatura localiza-se no painel de controlo externo, como se visualiza na figura 3.16. A zona 1 controla a temperatura do lado da injeção, e na zona 2 as resistências localizam-se na placa de núcleo do molde [75]. Os blocos de moldação encontram-se nesta placa e o termopar é montado diretamente sobre um deles [75].



Figura 3.16: Painel de controlo externo.

As ligações elétricas localizam-se no lado superior do molde, de modo a ter uma certa distância dos canais de refrigeração e assim evitar problemas de fugas (figura 3.17) [75].

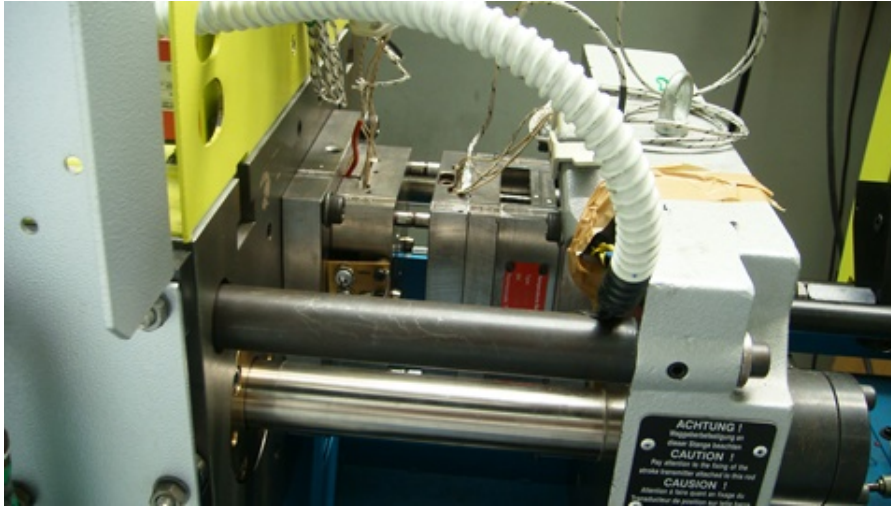


Figura 3.17: Ligações elétricas e sensores presentes no molde, quando este se encontra na máquina de microinjeção.

### 3.7.3 Condições do processo de injeção

A injeção do polipropileno efetuou-se a uma pressão de injeção constante de 100 bar. A pressão de compactação foi de 10 bar durante 2s e o tempo de arrefecimento do polímero de 20s (tabela 3.8). A temperatura de moldação, a temperatura de fusão e a velocidade de injeção foram as 3 variáveis que alternaram entre 2 níveis como indicado na tabela 3.6, levando a 8 experiências diferentes (tabela 3.9). Para cada experiência foram realizados 30 ciclos, em que cada ciclo produziu duas peças, resultantes do postigo com filme de diamante e do postigo com diferentes acabamentos superficiais, de modo a minimizar a variação natural do processo.

Tabela 3.8: Condições do processo de injeção.

Características	Valores	Unidades
Pressão de injeção	100	bar
Temperatura de moldação	50-65	°C
Temperatura de fusão	220-240	°C
Velocidade de injeção	72-144	mm/s
Pressão de compactação	10	bar
Tempo de compactação	2	s
Tempo de arrefecimento	20	s



Tabela 3.9: Detalhes da experiência DOE.

Experiência	$T_{mold}$ °C	$T_{fus}$ °C	$v_{inj}$ mm/s
DOE1	50	240	72
DOE2	50	240	144
DOE3	65	240	144
DOE4	65	240	72
DOE5	65	220	72
DOE6	65	220	144
DOE7	50	220	144
DOE8	50	220	72

## 3.8 Caracterização das peças

### 3.8.1 Microscopia ótica de luz polarizada

As micro-peças de polipropileno foram analisadas através de um microscópio polarizado (Microscópio Olympus BH2 - figura 3.18), de modo a se poderem observar as linhas de soldadura e as características indicativas de tensões residuais presentes nas micro-peças.

A luz polarizada é criada pela passagem de luz através de um filtro de polarização, transmitindo a luz em apenas uma direção. Existem dois filtros de polarização: um acima e outro abaixo da amostra (o polarizador e o analisador) [76]. A forma como os materiais interagem com a luz polarizada fornece informações sobre a sua estrutura e composição.

A microscopia de luz polarizada é talvez mais conhecida pelas suas aplicações geológicas (no estudo de minerais em secções finas de rocha). Também pode ser utilizada para estudar outros materiais como os minerais naturais e industriais (refinados, extraídos ou fabricados), vários compostos (cimento, cerâmica, fibras minerais) e polímeros e moléculas biológicas cristalinas ou altamente ordenadas tais como DNA, amido, madeira e ureia [76].

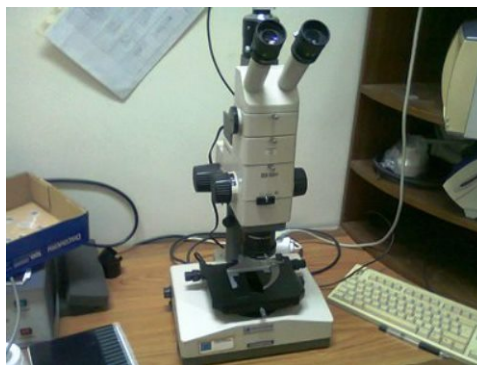


Figura 3.18: Imagem do Microscópio ótico *Olympus BH2*.

O microscópio apresentado na figura 3.18 apresenta uma distância focal de 45 mm e um comprimento de tubo mecânico de 160 mm.



## Capítulo 4

# Análise e discussão dos resultados

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos experimentalmente. Numa primeira fase, será analisada a morfologia do filme de diamante obtido através da técnica de caracterização Microscopia Eletrónica de Varrimento de Eletrões, e a qualidade do filme de diamante explorada através da técnica de caracterização não destrutiva Espetroscopia de Raman. Por fim serão analisadas as micro-peças através do Microscópio ótico de luz polarizada, resultantes da produção através do bloco de moldação sujeito à deposição de filme de diamante numa das vias de moldação e do bloco do moldação que contém acabamentos superficiais diferentes em cada uma das vias de moldação, de modo a visualizar-se a localização da linha de soldadura.

### 4.1 Condições de deposição para o crescimento do filme de diamante nanocristalino

O filme de CrN foi depositado com uma boa uniformidade ao longo de toda a superfície moldante, tendo como espessura cerca de 2  $\mu\text{m}$ .

A deposição do filme de diamante ocorreu segundo as condições apresentadas na tabela 3.4. Ao longo da experiência teve-se em conta a variação de certos parâmetros: temperatura do substrato, tensão dos filamentos e intensidade de corrente do filamento. A tabela 4.1 apresenta a variação destes 3 parâmetros ao longo das 14 horas, divididas em dois dias. É possível observar que a temperatura do substrato apresenta valores abaixo dos apresentados na tabela 3.4, devido a este parâmetro representar a temperatura resultante do contacto da vizinhança com o substrato e não a temperatura a que o substrato realmente se encontra. Logo esta temperatura apresenta uma margem de erro de  $\pm 100$  °C.

A tensão dos filamentos e a intensidade de corrente são parâmetros muito importantes, pois representam o comportamento do filamento ao longo da deposição, evitando a torção máxima dos filamentos.

Tabela 4.1: Variação da temperatura do substrato, da tensão dos filamentos e da intensidade de corrente do filamento ao longo das 14 horas de deposição

Dia 1 - 7 horas de Deposição								
Hora	09h45	10h45	11h45	12h45	13h45	14h45	15h45	16h45
T (°C)	347	428	431	416	388	383	378	378
V (V)	23,5	21,7	21,5	24	24,1	23,8	23,9	24
I (A)	14,2	18,1	18,3	14	14	13,9	14	14,1
Dia 2 - 7 horas de Deposição								
Hora	11h30	12h30	13h30	14h30	15h30	16h30	17h30	18h30
T (°C)	491	443	430	430	361	349	349	343
V (V)	24,5	25,1	24,1	24,7	24,3	24	24,1	23,8
I (A)	21,7	20,8	20,7	20,9	21,3	21,2	21,4	21,3

#### 4.1.1 Resultados SEM

As imagens SEM permitiram analisar corretamente a morfologia dos cristais. Foi necessário utilizar uma grande ampliação, pois, como se observa pelas imagens SEM (figura 4.1), existem várias cargas eletrostáticas, resultantes da realização do SEM após a utilização do bloco de moldação para produzir as micro-peças em PP.

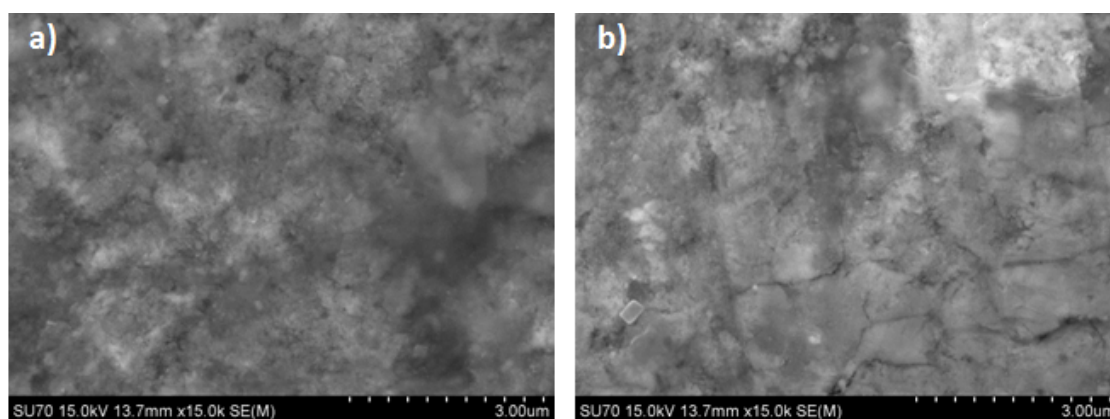


Figura 4.1: Imagens de SEM da superfície após aplicação do revestimento.

Analisando a figura 4.1, observa-se que os cristais são homogêneos, formando um filme praticamente coalescente. Também é possível verificar que o tamanho médio do grão é na ordem de grandeza dos 100 nm.

#### 4.1.2 Resultados - Espetroscopia de Raman

O espectro de Raman foi obtido no intervalo de 1000 a 1800  $cm^{-1}$ . Foi utilizado um comprimento de onda de 532 nm, com uma potência de laser de 25 %.

A análise da espectroscopia de Raman foi realizada para avaliar a qualidade do filme de

diamante. Com o auxílio de um *software* de desconvolução de picos de espectroscopia, subtraiu-se a linha de base ao espectro de Raman adquirido e selecionaram-se os picos existentes ao longo de toda a dispersão de Raman. Com o mesmo *software*, através das funções Gaussianas e Lorentzianas, efetuou-se a desconvolução do espectro total, obtendo-se a figura 4.2. Fazendo uma análise dos valores obtidos para as frequências de Raman e tendo como base a tabela 3.5, obteve-se a seguinte fonte de dispersão: diamante nanocristalino ( $\approx 1178 \text{ cm}^{-1}$ ); diamante policristalino ( $\approx 1331 \text{ cm}^{-1}$ ); grafite microcristalina, banda D e G ( $\approx 1365 \text{ cm}^{-1}$ ); grafite microcristalina, banda D ( $\approx 1587 \text{ cm}^{-1}$ ).

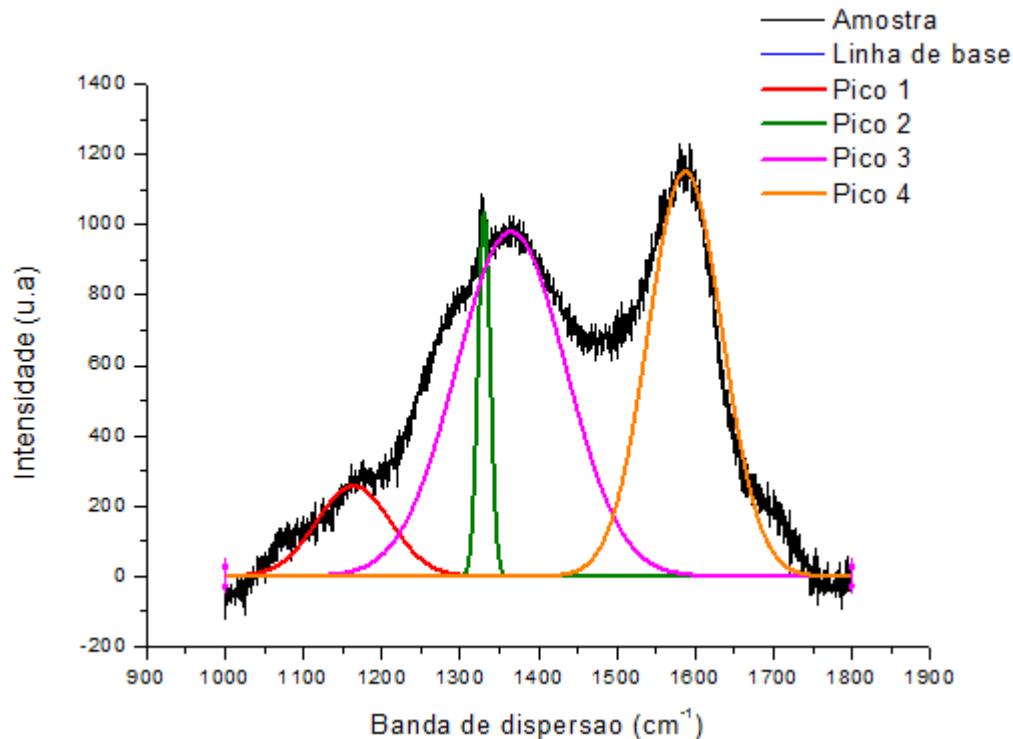


Figura 4.2: Espectro de Raman e Desconvolução

Com a desconvolução do gráfico apresentado na figura 4.2 foi possível retirar informações importantes para melhor caracterizar a qualidade do filme revestido sobre a superfície moldante, como se pode ver na tabela 4.2.

Tabela 4.2: Dados correspondentes ao Espectro de Raman da amostra.

Picos	Raman Shift ( $\text{cm}^{-1}$ )	Banda de Dispersão	Área	Intensidade
Pico 1	1177,68	Diamante nanocristalino	30403,66	310,83
Pico 2	1330,66	Diamante Policristalino	20239,66	1077,49
Pico 3	1365,19	Grafite microcristalina (Banda D e G)	176157,7	976,87
Pico 4	1587,31	Grafite microcristalina (Banda D)	136157,7	1162,63

Utilizando a área de cada pico, presentes na tabela 4.2 e utilizando a expressão 3.1 a proporção de filme de diamante nanocristalino e policristalino ( $f_q$ ), toma o valor de 14 %. Utilizando as intensidades presentes na tabela 4.2 e a expressão 3.2, obteve-se um fator de qualidade de cerca 39,35 %. Os valores obtidos para  $f_q$  e  $Q$  são relativamente baixos, pois o filme apresenta duas fases não-diamante (grafite microcristalina).

### 4.1.3 Tensões presentes no filme de diamante

A tensão residual é um parâmetro crítico para a deposição do filme de diamante, sendo especialmente importante para aplicações técnicas do diamante nanocristalino. Uma elevada tensão residual pode conduzir a fissuras ou à delaminação do filme de diamante ao longo do substrato.

Através das equações 3.3, 3.4, 3.5 e 3.6 obteve-se que a tensão térmica é cerca de -2.614 GPa, ou seja, é uma tensão compressiva. Com a equação 3.7 obteve-se uma tensão de tração de 0.893 GPa. Logo a tensão teórica obtida é de -1,721 GPa. Utilizando a equação 3.12 e utilizando os resultados obtidos pela desconvolução da figura 3.11 obteve-se então:

$$\sigma_{pr} = -0,567 \times (1330.66 - 1332) = 0.76 \text{ GPa}$$

Comparando o valor teórico calculado com o valor prático, verificou-se que teoricamente a tensão seria compressiva, contudo, através do espectro de Raman, obteve-se uma tensão de tração muito baixa. Uma possibilidade poderá estar relacionada com a natureza normal do filme NCD. Um filme NCD é um filme que normalmente possui vários elementos carbonáceos (carbono  $sp^2$ ), além do carbono  $sp^3$ , estando mais suscetível à formação de fronteiras de grãos. Neste caso, ocorre normalmente uma diminuição da energia livre quando duas superfícies de dois grãos vizinhos se juntam e formam uma nova fronteira de grão. Devido ao menor tamanho dos grãos, as alterações na fronteira do grão induzem tensões significativas, que acabam por contrastar com a tensão térmica, normalmente compressiva, existente nos filmes de diamante. Outra possibilidade poderá estar relacionada com a baixa recombinação existente entre o substrato e o hidrogénio, que contribuiu para a formação de mais fronteiras de grão e assim favorecer a criação de uma tensão de tração. Contudo é importante salientar, que o filme de diamante nanocristalino obtido é um filme que é aceite na comunidade científica, pois na banda não-diamante localizada aproximadamente no pico  $1365 \text{ cm}^{-1}$  poderão existir elementos primários de diamante, que não contém os seus núcleos suficientemente desenvolvidos.

Analisando então todos os resultados SEM e de espectroscopia de Raman, e tendo como base os valores observados de qualidade e tensões residuais no filme de diamante obtido, pode-se especular que a temperatura do substrato e o mecanismo de convecção do hidrogénio tiveram uma grande influência sobre o filme de diamante. Como referido anteriormente, a temperatura de substrato observada ao longo da deposição é consideravelmente mais baixa do que a temperatura inicialmente esperada ( $700 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Com temperaturas mais baixas de deposição, a captação de  $H^*$  tornou-se mais baixa, fazendo com que houvesse uma menor capacidade de eliminar o carbono  $sp^2$ .

## 4.2 Análise das micro-peças

Na produção das micro-peças, foram utilizados dois blocos de moldação: um bloco de moldação com filme de diamante numa das vias da superfície moldante e com revestimento de CrN na outra via e um bloco de moldação com dimensões semelhantes, mas que contém apenas acabamentos superficiais diferentes em cada via da superfície moldante. Para cada bloco de moldação, foram consideradas 8 condições de injeção diferentes como descrito no procedimento experimental, sendo realizados 30 ciclos de injeção para cada condição de processamento. Posteriormente foram selecionadas 3 micro-peças de cada condição de processamento, tanto do bloco de moldação que foi revestido como do bloco de moldação que contém os acabamentos superficiais, de modo a analisar-se o comportamento da linha da soldura com o auxílio do microscópio ótico de luz polarizada.

Na figura 4.3a observa-se uma micro-peça produzida a partir do bloco de moldação que possui acabamentos superficiais na superfície moldante, em que é possível verificar a existência de um círculo que corresponde ao extrator e dois círculos com cerca de 0.5 mm de diâmetro que correspondem à localização dos sensores de pressão não utilizados neste trabalho. A figura 4.3b representa uma micro-peça produzida a partir do bloco de moldação com filme de diamante numa das vias de moldação, em que é possível verificar a existência de dois círculos. O círculo de cima corresponde ao extrator e o círculo de baixo corresponde ao sensor de pressão.

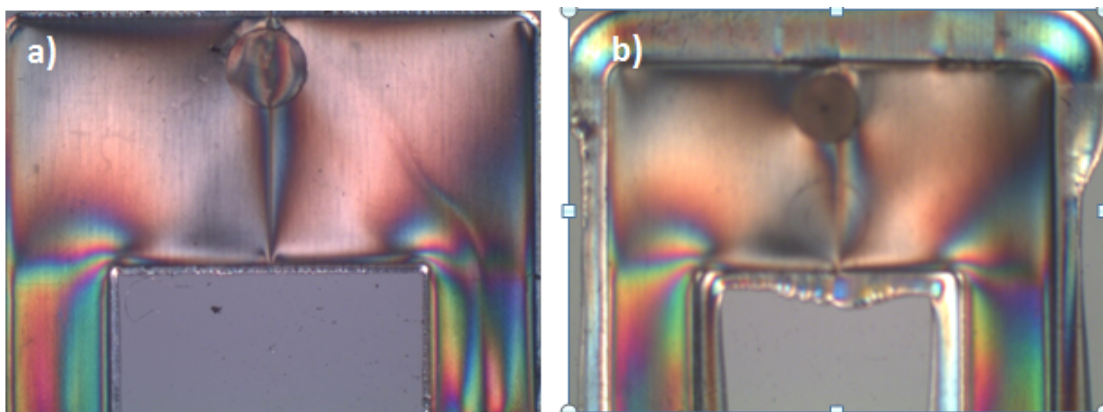


Figura 4.3: Micro-peças analisadas ao Microscópio ótico de luz polarizada: a) Micro-peça produzida a partir do bloco de moldação com acabamentos superficiais diferentes em cada via de moldação; b) Micro-peça produzida a partir do bloco de moldação com filme de diamante em uma das vias de moldação.

A posição do extrator influencia a localização da linha do soldadura. No entanto, como se trata de uma influência constante ao longo de todo o procedimento experimental, este fator é desprezado. No lado direito da figura 4.3a, observa-se um arrastamento de material, que também foi desprezado.

Para cada condição de processamento, foram selecionadas 6 micro-peças (3 micro-peças obtidas através do bloco do moldação com revestimento em uma das vidas de moldação e 3 micro-peças do bloco de moldação sem revestimento) em 60 micro-peças produzidas (30

micro-peças obtidas através do bloco de moldação com revestimento em uma das vias de moldação e 30 micro-peças do bloco de moldação sem revestimento) de modo a analisar o comportamento da linha de soldadura ao microscópio ótico de luz polarizada. A escolha das 3 micro-peças para cada bloco foi feita de igual e seguinte forma:

- DOE1: Micro peça 22, Micro peça 23 e Micro peça 24;
  
- DOE2: Micro peça 26, Micro peça 27 e Micro peça 28;
  
- DOE3: Micro peça 22, Micro peça 23 e Micro peça 24;
  
- DOE4: Micro peça 26, Micro peça 27 e Micro peça 28;
  
- DOE5: Micro peça 28, Micro peça 29 e Micro peça 30;
  
- DOE6: Micro peça 20, Micro peça 21 e Micro peça 22;
  
- DOE7: Micro peça 26, Micro peça 27 e Micro peça 28;
  
- DOE8: Micro peça 24, Micro peça 25 e Micro peça 26;



### 4.2.1 Micro-peças: acabamentos superficiais

As figuras 4.4 e 4.5 apresentam, para cada condição de injeção, as 3 micro-peças analisadas ao microscópio ótico de luz polarizada.

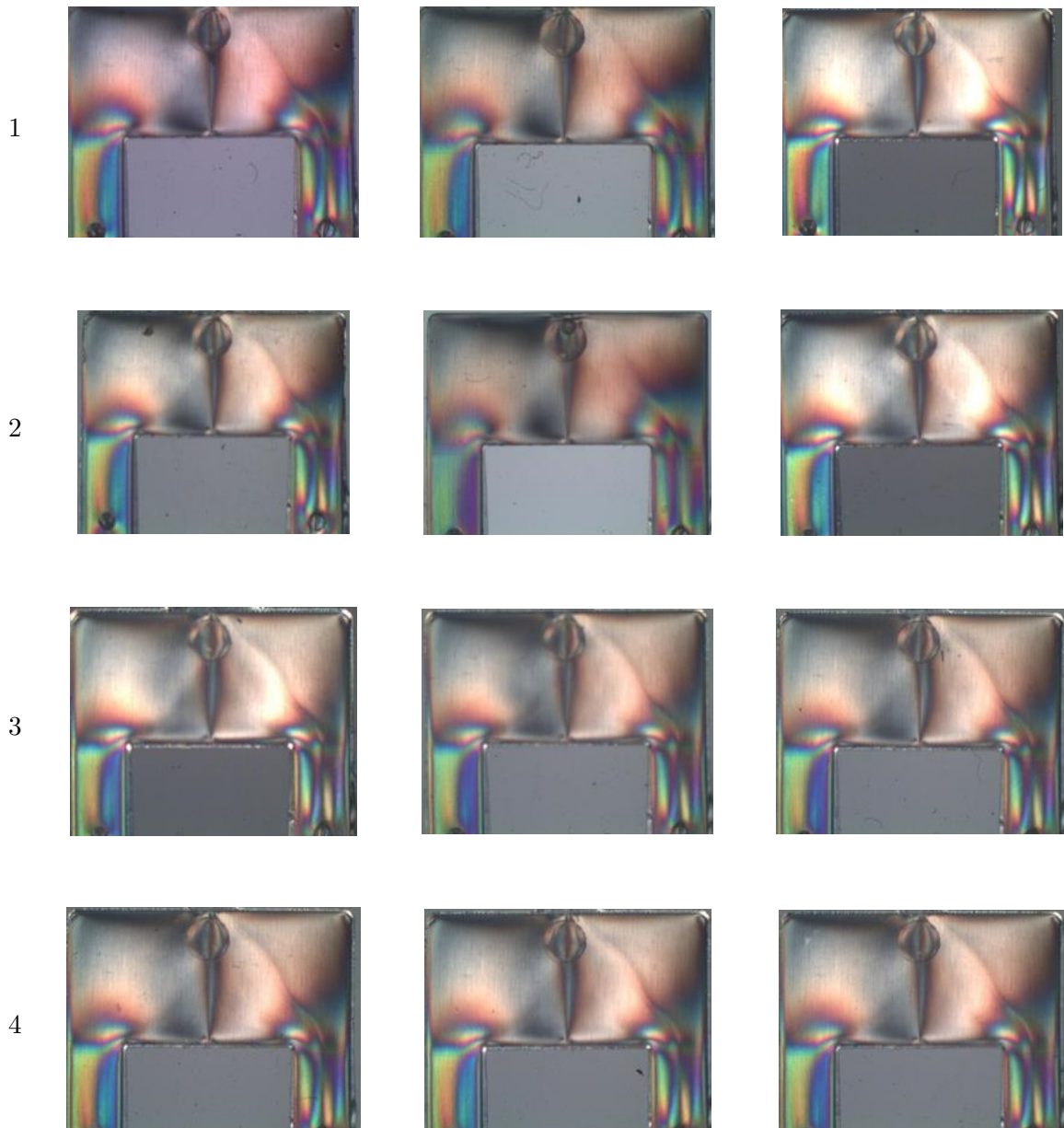


Figura 4.4: Imagens obtidas ao Microscópio ótico das micro-peças produzidas para DOE1, DOE2, DOE3, DOE4.

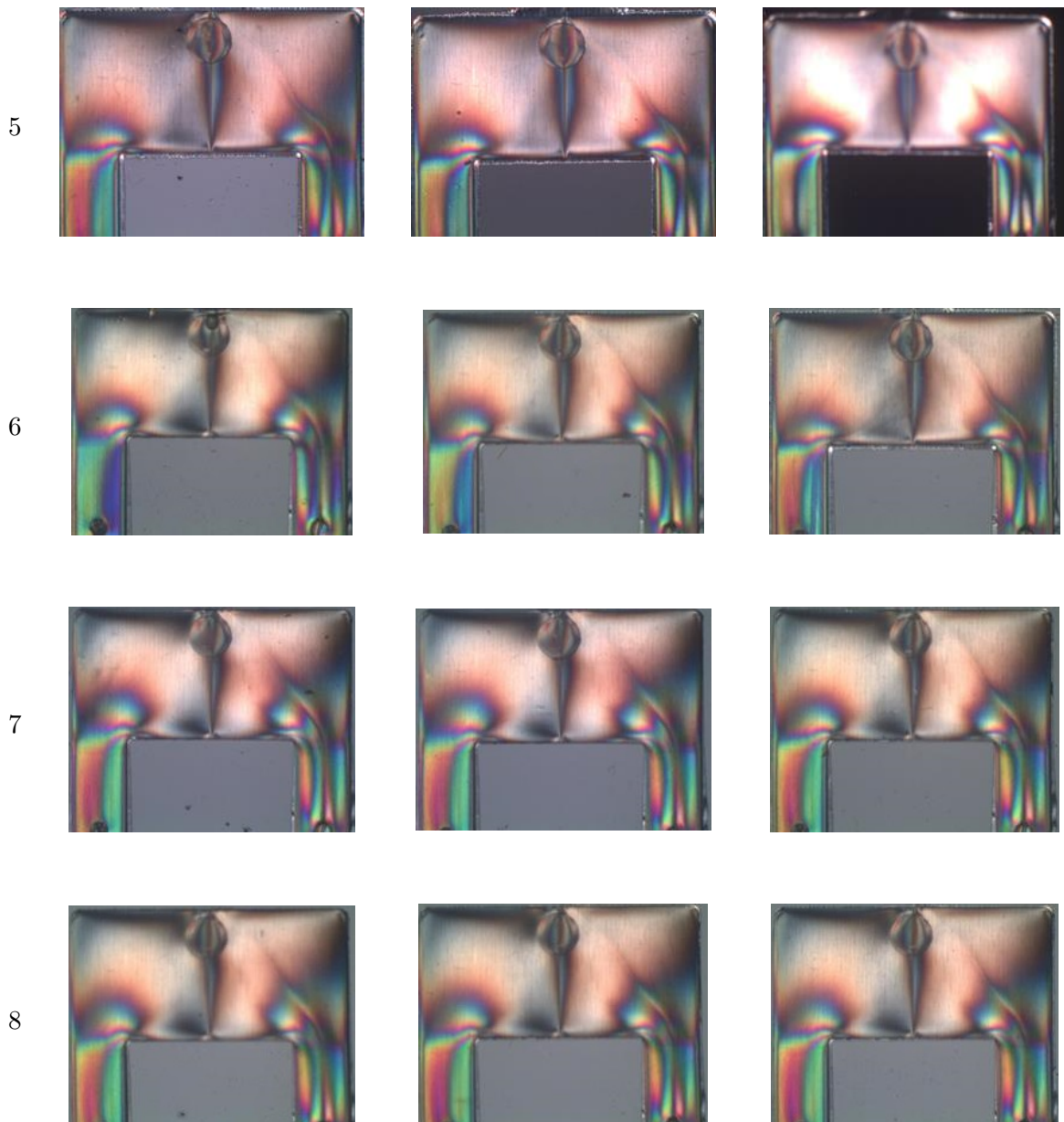


Figura 4.5: Imagens obtidas ao Microscópio ótico das micro-peças produzidas para DOE5, DOE6, DOE7, DOE8.

Para todas as micro-peças, o sistema de eixos considerado é o que se apresenta na figura 4.6. O eixo y varia no intervalo [0;6] (mm), enquanto que o eixo x varia no intervalo [0;5] (mm).

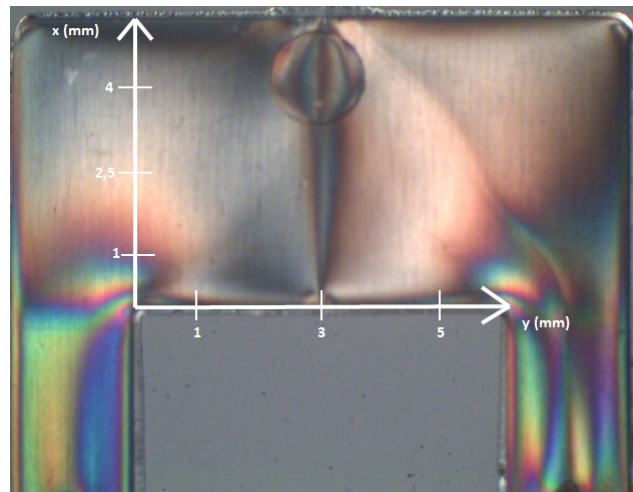


Figura 4.6: Imagem de uma micro-peça ao microscópio óptico de luz polarizada com o sistema de eixos considerado

Posteriormente, com o auxílio de um software de análise de dados, foi possível visualizar o comportamento da linha de soldadura. Analisando o comportamento da linha de soldadura para cada micro-peça, foram obtidos vários gráficos para cada condição de processamento. De seguida, efetuou-se uma média ponderada das linhas de soldadura apresentadas pelas 3 micro-peças para cada condição de processamento, obtendo-se o seguinte gráfico.

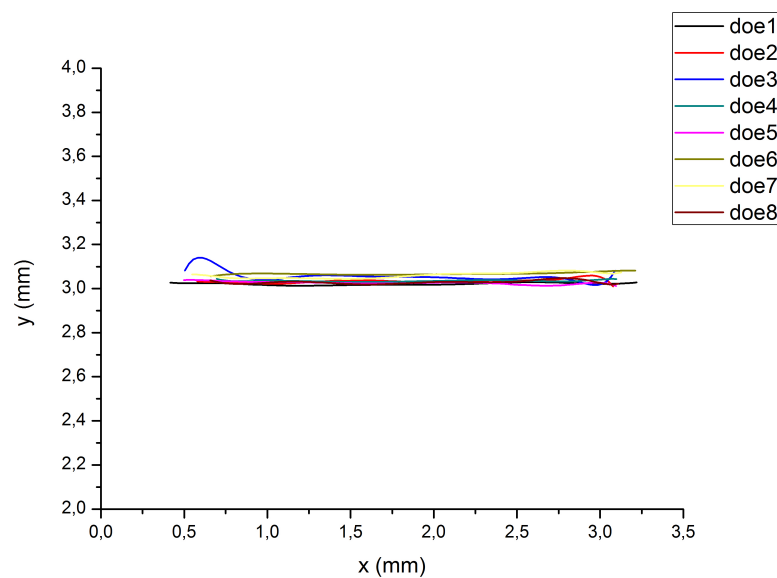


Figura 4.7: Localização média das linhas de soldadura para cada experiência

Analisando a figura 4.7, visualiza-se que as linhas de soldadura apresentam um comportamento muito idêntico. Este comportamento já era de alguma forma expectável, pois apesar das duas vias de moldação terem sido feitas por métodos díspares, a sua rugosidade era muito semelhante, fazendo com que a localização da linha de soldadura se localize no centro da micro-peça ( $y = 3 \text{ mm}$ ). No apêndice D.1, encontram-se os gráficos representativos do comportamento da linha de soldadura das 3 micro-peças para cada uma das 8 condições de processamento.

#### 4.2.2 Micro-peças: filme de diamante

O bloco de moldação com filme de diamante numa das vias de moldação, possui uma abertura inferior comparativamente com a outra via de moldação, devido à espessura do filme ( $\approx 1 \mu\text{m}$ ). Também deve ser notado que os revestimentos se localizam somente no bloco de moldação, pois a placa de cavidade fixa (metade do molde está ligada à parte fixa da prensa) não possui nenhum tipo de revestimento.

Apesar da diferença de coeficiente de atrito entre o diamante e o CrN ser considerável, é esperado que o fluxo do polímero esteja sujeito a um baixo coeficiente de atrito quando este flui através do filme de diamante, fazendo com que a linha de soldadura não se encontre no centro da micro-peça, mas deslocada do lado oposto à via que possui filme de diamante [8].

As figuras 4.8, 4.9 e 4.10 apresentam, para cada condição de injeção, as 3 micro-peças analisadas ao microscópio óptico de luz polarizada.

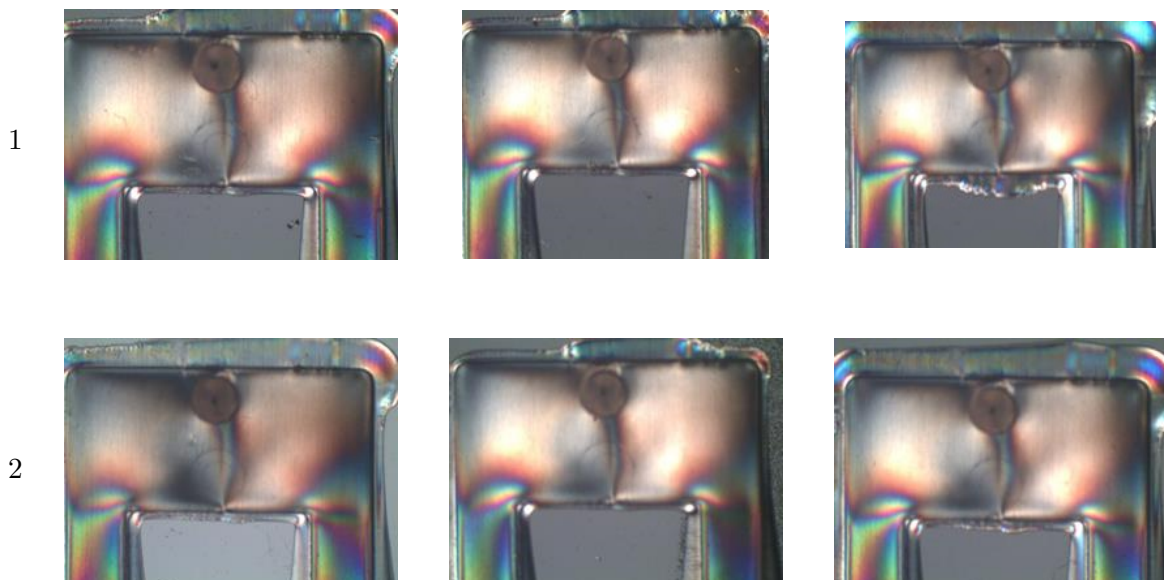


Figura 4.8: Imagens obtidas ao Microscópio óptico das micro-peças produzidas para DOE1 e DOE2.



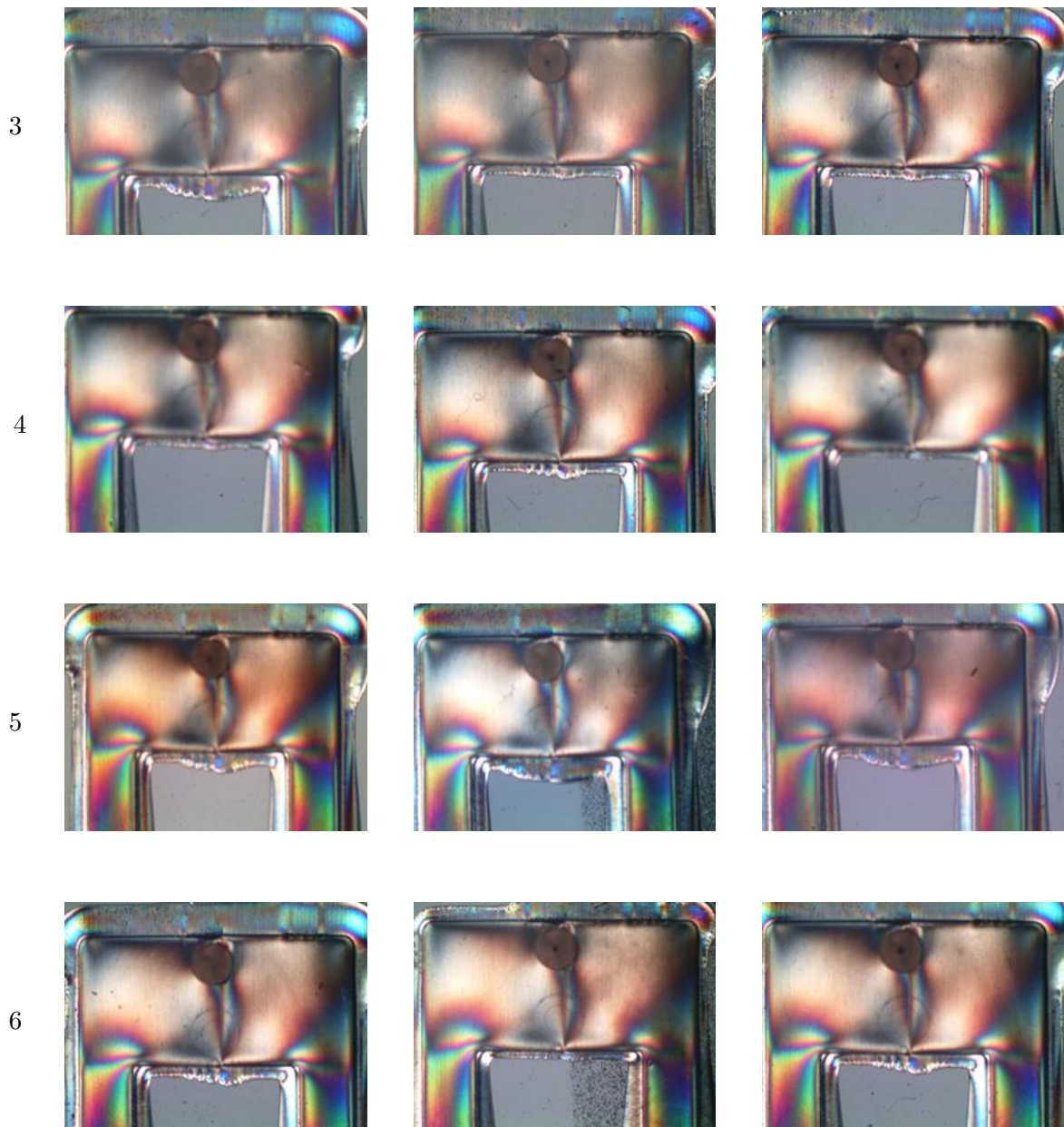


Figura 4.9: Imagens obtidas ao Microscópio ótico das micro-peças produzidas para DOE3, DOE4, DOE5 e DOE6.

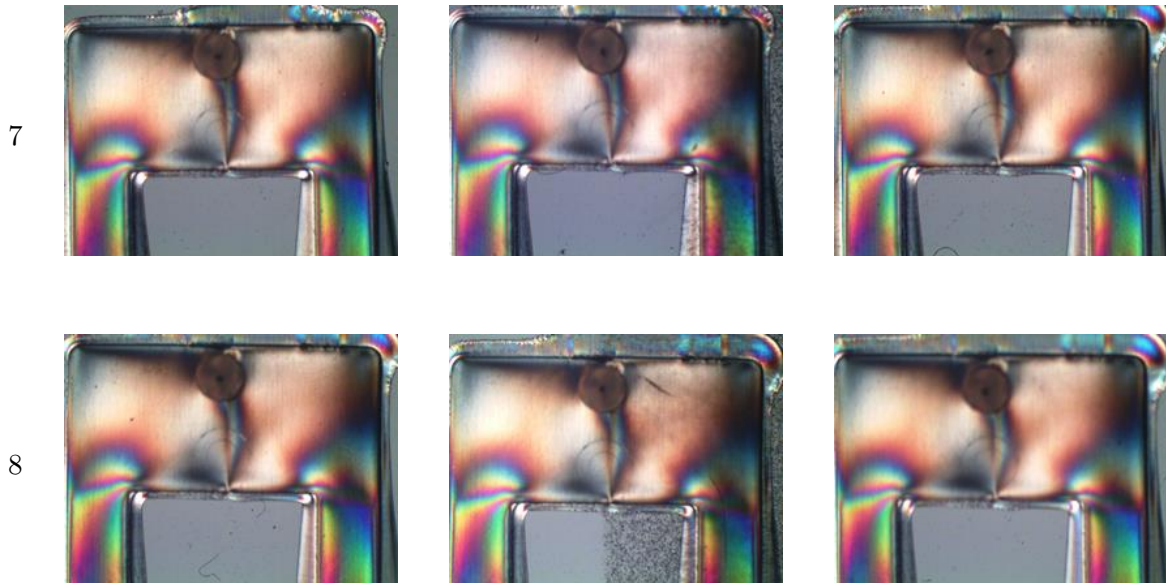


Figura 4.10: Imagens obtidas ao Microscópio ótico das micro-peças produzidas para DOE7 e DOE8.

Para todas as peças, o sistema de eixos considerado é o que se apresenta na figura 4.11, em que o eixo  $y$  se encontra no intervalo  $[0;6]$  (mm) e o eixo  $x$  encontra-se no intervalo  $[0;5]$  (mm). O lado esquerdo da micro-peça resultou da via de moldação revestida com filme de diamante, enquanto que o lado direito resultou da via de moldação revestida com CrN.

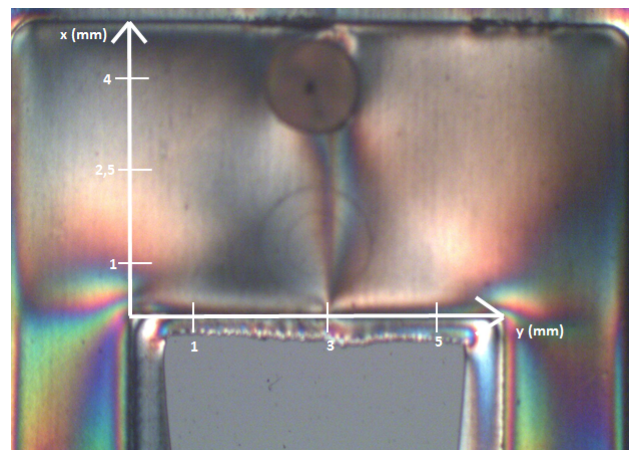


Figura 4.11: Imagem de uma micro-peça produzida a partir bloco de moldação com uma via de moldação revestida com filme de diamante com o sistema de eixos considerado

Posteriormente, com o auxílio de um software de análise de dados, foi possível visualizar o comportamento da linha de soldadura. Analisando o comportamento da linha de soldadura para cada micro-peça, foram obtidos vários gráficos para cada condição de processamento.

Posteriormente efetuou-se uma média ponderada das linhas de soldadura apresentadas pelas 3 micro-peças para cada condição de processamento, obtendo-se o seguinte gráfico da figura 4.12.

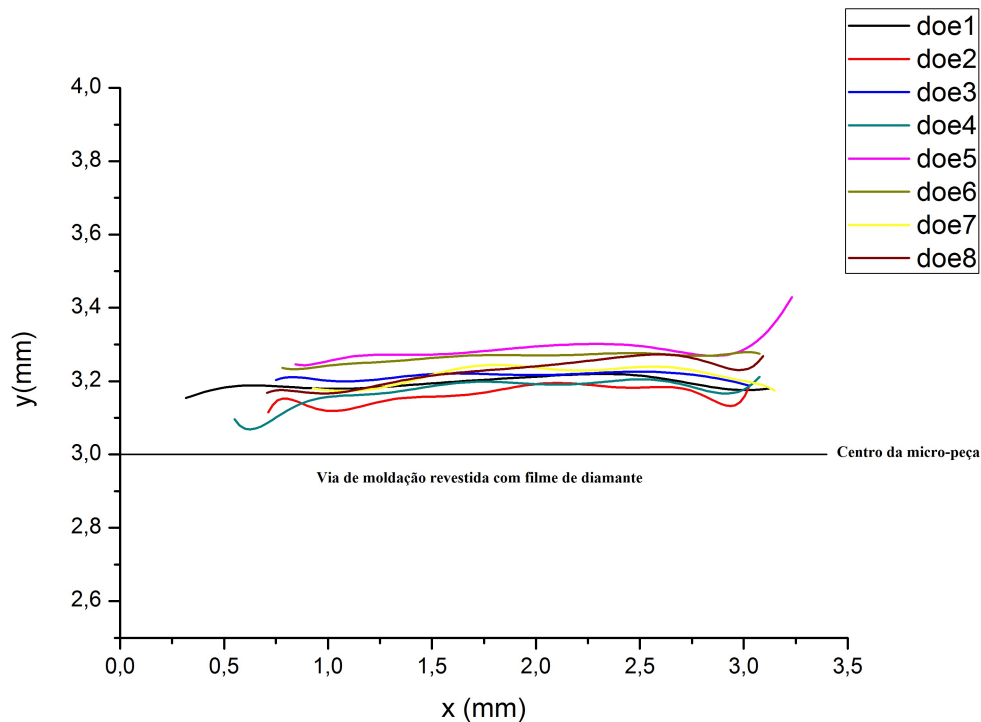


Figura 4.12: Localização média das linhas de soldadura para cada experiência

No apêndice D.2, encontram-se os gráficos representativos do comportamento da linha de soldadura das 3 micro-peças para cada uma das 8 condições de processamento.

Analisando o gráfico, observa-se que as linhas de soldadura se localizam todas acima do centro da micro-peça ( $y=3$  mm), ou seja, localizam-se no lado oposto à via de moldação revestida com filme de diamante. Contudo, é possível visualizar-se que, para cada condição de processamento, existem linhas de soldadura mais próximas do centro da micro-peça e outras mais distantes.

As linhas de soldadura referentes a DOE1, DOE2 e DOE4 encontram-se muito próximas do centro da micro-peça. As linhas de soldadura referentes a DOE5, DOE6, DOE7 e DOE8 tendem a afastar-se do centro da micro-peça. A linha de soldadura referente a DOE3 encontra-se inicialmente mais afastada do centro da micro-peça, mas acaba por aproximar-se do centro.

O parâmetro comum a DOE1, DOE2, DOE3 e DOE4 é a temperatura do fundido,  $240^{\circ}\text{C}$ . Da mesma forma, o parâmetro comum de DOE5, DOE6, DOE7 e DOE8 é também a temperatura do fundido,  $220^{\circ}\text{C}$ . Infere-se então, a partir dos resultados obtidos, que o revestimento de diamante possui uma influência positiva no fluxo do polímero a uma baixa temperatura do fundido, mas não apresenta uma influência relevante a uma elevada temperatura do fundido.

Com estes resultados, verifica-se que o polímero flui melhor em superfícies revestidas com diamante, especialmente quando o fundido está a temperaturas mais próximas do seu ponto de solidificação. As possíveis razões poderão ser: a superfície apresentar menor atrito ou a superfície "arrefecer" menos o polímero, isto é, existir uma transferência de calor mais amena entre o fundido e o molde.

Se for considerada a primeira possibilidade, sabe-se que o atrito tem maior influência a menores temperaturas. Analisando a segunda possibilidade, quando é injetado material com temperaturas próximas da temperatura de solidificação, o arrefecimento na fase do enchimento ocorre de uma forma mais leve, facilitando o enchimento da cavidade. Logo, pode-se especular que o diamante, apesar de ser um bom condutor térmico, funciona como um "buffer" (amortecedor) do mecanismo instantâneo de calor.



## Capítulo 5

# Conclusões

Nos últimos anos tem-se verificado um aumento da produção de micro-componentes, fazendo com que a microinjeção de termoplásticos se torne cada vez mais importante e competitiva no setor industrial e tecnológico.

Contudo o processo de microinjeção de termoplásticos apresenta algumas condicionantes que necessitam ainda de ser resolvidas de modo a que este processo se torne totalmente viável a nível industrial.

Neste trabalho, foram utilizados dois blocos de micromoldação e uma ferramenta moldante para avaliar a influência de sistemas de revestimento avançados sobre o fluxo polimérico em microcavidades.

Os blocos de moldação estão aptos para produzir peças poliméricas 16x10mm com um orifício retangular central. Um dos blocos foi revestido com CrN em toda a sua superfície moldante e através do processo HFCVD foi revestido com filme de diamante em uma das vias de moldação, apresentando assim duas vias com diferentes características.

### 5.1 Filme de diamante

Através dos resultados obtidos, conclui-se que os grãos constituintes do filme possuem um tamanho médio de 100 nm, em que os cristais são homogéneos, formando um filme praticamente coalescente. O revestimento apresenta um espetro de Raman típico de um filme de diamante nanocristalino, contudo indicia estar sujeito à tração, por influência de fases não diamante nas fronteiras de grão. Parâmetros como o baixo fluxo de hidrogénio durante a deposição ou a baixa temperatura do substrato podem ter influenciado a qualidade e as tensões presentes no filme obtido.

Logo, infere-se que o procedimento escolhido para se efetuar o revestimento numa das vias moldação poderá não ter sido o mais adequado para se obter um filme de diamante nanocristalino de maior qualidade.

## 5.2 Micro-peças

Um projeto da experiência foi produzir 60 micro-peças em PP, para 8 diferentes condições de injeção, em que 30 dessas peças resultaram do bloco de moldação com filme de diamante numa das vias de moldação e as outras 30 micro-peças de um bloco de moldação com diferentes acabamentos superficiais em cada via de moldação. Este último bloco de moldação foi utilizado somente para aproveitamento do processo de injeção, sendo os resultados apresentados mas não fazendo parte dos objetivos inicialmente propostos. A pressão de injeção, a pressão de compactação, o tempo de compactação e o tempo de arrefecimento são parâmetros que se mantiveram constantes ao longo de toda a experiência. A temperatura de moldação, a temperatura do fundido e a velocidade de injeção variam entre dois níveis. As peças em PP foram visualizadas com um microscópio ótico de luz polarizada de modo a observar-se a localização da linha de soldadura.

Relativamente ao bloco de moldação que possui acabamentos superficiais diferentes em cada via de moldação, verificou-se que a linha de soldadura se encontra no centro da micro-peça, ou seja, conclui-se que diferentes acabamentos superficiais com rugosidades semelhantes não possuem qualquer influência sobre o fluxo polimérico em micro cavidades.

Relativamente ao bloco de moldação que possui filme de diamante nanocristalino numa das vias de moldação, verificou-se que para menores níveis de temperatura do fundido do polímero (220 °C), existe uma maior influência do filme de diamante sobre o fluxo polimérico, enquanto que para temperaturas elevadas de temperatura do fundido (240 °C), existe uma menor influência, ou seja, as linhas de soldadura encontram-se mais próximas do centro da micro-peça. Logo infere-se que a temperatura do fundido é a variável que maior influência tem sobre o avanço da frente de enchimento. A frente de enchimento parece beneficiar do revestimento, podendo tirar-se partido de condições de processamento mais controladas. Este comportamento poderá ser influenciado pela elevada capacidade de resistência ao choque térmico do diamante, tornando este componente um amortecedor ("buffer") de temperatura e assim diminuir a influência do mecanismo de transferência de calor sobre a interface polímero/molde, que tantos problemas traz ao processo de moldação por injeção. Assim poderá-se especular que o filme de diamante nanocristalino ameniza a transferência de calor entre o fundido e o molde, permitindo um projeto do sistema de controlo de temperatura menos agressivo.

Através da realização desta dissertação é possível concluir, que a utilização do diamante como revestimento em superfícies moldantes poderá ser uma mais valia para resolver os problemas associados ao desgaste da superfície moldante e à desmoldação das micro-peças.

## 5.3 Trabalhos futuros

Como referido anteriormente, o procedimento experimental escolhido para se obter o revestimento de filme de diamante nanocristalino de maior qualidade no bloco de moldação numa das vias de moldação não se mostrou ser o mais adequado. Por isso seria uma mais valia, como trabalho futuro, efetuar-se um novo procedimento experimental, de modo a se tentar obter um filme de diamante de melhor qualidade. Uma sugestão seria a aplicação de

uma primeira máscara, que consistiria em colocar-se uma máscara de alumínio em todo o bloco de moldação, deixando livre a via a ser revestida com filme de diamante nanocristalino. Posteriormente, através do processo PVD, efetuar-se-ia a deposição de CrN apenas nessa via de moldação. Seguidamente, remover-se-ia essa máscara e efetuar-se-ia o *seeding*. Por fim, seria realizada a deposição com as mesmas condições apresentadas neste procedimento experimental, aumentando-se apenas o fluxo de hidrogénio, obtendo-se assim filme de diamante em apenas numa das vias de moldação. Assim, o bloco de moldação iria possuir revestimento de filme de diamante numa das vias de moldação e na outra via de moldação não haveria nenhum tipo de revestimento.

Outra possibilidade seria aplicação de CrN em toda a superfície moldante através do processo de deposição PVD. Seguidamente, efetuar-se-ia o *seeding* em toda a superfície moldante e posteriormente seria aplicada uma máscara de molibdénio sobre a superfície moldante, deixando livre apenas a via de moldação a ser revestida com filme de diamante. O molibdénio possui uma elevada temperatura de fusão, sendo um material apto a resistir às elevadas temperaturas existentes no reator HFCVD. Assim, o bloco de moldação iria possuir revestimento de filme de diamante numa das vias de moldação e na outra via de moldação possuiria um filme fino de CrN. Seria interessante, além da utilização do SEM e da espectroscopia de Raman, aplicar-se a técnica de caracterização Difração de Raios-X (DRX) para analisar a presença dos elementos que constituem o filme de diamante e os planos de crescimento existentes.

De modo a comprovar a influência da capacidade de resistência ao choque térmico do diamante sobre o mecanismo de transferência de calor na microinjeção, seria importante aumentar os níveis das variáveis operatórias (temperatura do fundido, velocidade de injeção e temperatura de moldação), o número de blocos de moldação e o número de ciclos de injeção.

Como trabalho futuro também seria interessante utilizar-se outro tipo de polímero, como por exemplo um termoplástico amorfo.

Por fim, seria interessante proceder à modelação do problema recorrendo a códigos de simulação multifísica.



# Referências

- [1] Manual do Projectista para Moldes de Injecção de Plástico. : Março, 2004;
- [2] Donald V.Rosato, D.V.R., Injection Molding Handbook, the complete molding operation technology, performance and economics. : Second Edition ed. 1995 *Chapman and Hall*;
- [3] Isabel Maria Ferreira da Costa Soares de Barros, Modelação do Comportamento Térmico de Moldes de Injecção, Tese de Doutoramento, *Universidade do Minho*, 2004;
- [4] <http://wikihelp.autodesk.com>. Consultado em: 23/09/2013;
- [5] Lie Xie, Longjiang Shen, Bingyan Jiang, Computational Fluid Dynamics Technologies and Applications. 05/07/2011;
- [6] Hecke M. e Schomburg W. K., Review on micro molding of thermoplastic polymers, *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 14 (2004) 1-14;
- [7] Whiteside B. R., Martyn M. T., Coates P. D., Allan P. S., Hornsby P. R. e Greenway G., Micromoulding: process characteristics and product properties. *Plastic Rubber Composites*, 32 (2003) 231-9;
- [8] V. F. Neto, T.V. Zhiltsova, M.S.A. Oliveira, J.A. Ferreira, J. Grácio, J.C. Vasco, A.S. Pouzada, A.J. Pontes, Advanced coating systems towards the analysis of polymer flow within microcavities. Atas da *PMI 2012 - 5nd International Conference on Polymers and Moulds Innovations*, Ghent, Belgium, 12 to 14 September 2012;
- [9] J. Giboz, T. Copponnex, P. Mélé, Microinjection molding of thermoplastic polymers: a review. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 17 (2007) 96-109;
- [10] Piotter, V., Bauer, W., Benzler, T., Emde, A., Injection molding of components for microsystems. *Microsystem Technologies*, 7 (2001) 99-102;
- [11] Martyn M T, Whiteside B, Coates P D, Allan P S and Hornsby P 2002 Studies of the process-property interaction of the micromoulding process SPE ANTEC;
- [12] Tiago Mateus dos Santos, Simulação computacional do processo de micro injecção. Tese de Mestrado, *Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Aveiro*, 2008;
- [13] Gornik C., Injection moulding of parts with microstructured surfaces for medical applications, *Macromolecular Symposia*, 217 (2004) 365-74;

- [14] Becker H. e Gärtner C., Polymer microfabrication technologies for microfluidic systems. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 390 (2008) 89-111;
- [15] XIE Lei, ZIEGMANN Gerhard, JIANG Bing-yan, Numerical simulation method for weld line development in micro injection molding process. *Journal of Central South University of Technology*, 16 (2009) 0774-0780;
- [16] XIE Lei, ZIEGMANN Gerhard, JIANG Bing-yan, Reinforcement of micro injection molded weld line strength with ultrasonic oscillation. *Microsystem Technologies*, 16 (2010) 399-404;
- [17] SILVA, J. P. Davim Tavares da - Sebenta de Tribologia e Engenharia das Superfícies, Universidade de Aveiro, (2012);
- [18] Mónica Oliveira, Victor Neto, Maria Fonseca, Tatiana Zhiltsova e José Grácio, "Microinjection molding of enhanced thermoplastics", capítulo do livro "Thermoplastic Elastomers";
- [19] Miguel Ângelo da Costa Neto, Estudo do cobalto em diamantes sintéticos. Tese de Doutoramento, *Departamento de Física da Universidade de Aveiro*, 2007;
- [20] Cátia Andreia das Neves Estima, Insertos para micro-moldação de termoplásticos por injeção. Tese de Mestrado, *Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Aveiro*, 2010;
- [21] <http://www.stevesque.com/diamond/structure>. Consultado em: 17/09/2013;
- [22] Alexandre Francisco Pereira dos Reis, Optimização do sistema MPCVD para deposição de filmes de diamante. Tese de Mestrado, *Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Aveiro*, 2010;
- [23] Rosenblum, I., Adler, J., Brandon, S., Calculation of thermal properties of diamond from simulated phonon spectra. *Computational Materials Science*, 12 (1998) 9-25;
- [24] Victor Fernando Santos Neto, Carbon-based coatings for the modern plastics industry. Tese de Doutoramento, *Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Aveiro*, 2008;
- [25] Huimin Liu, David S. Dandy, Diamond chemical vapor deposition: nucleation and early growth stages, editado por Noyes Publications, na Universidade de Michigan, ISBN 0815513801, 9780815513803;
- [26] Regel L.L., Wilcox W.R., Diamond Film Deposition by Chemical Vapor Transport. *Acta Astronáutica, Elsevier Science*, 48 (2001) 129-144;
- [27] R. Haubner, B. Lux, Diamond growth by hot-filament chemical vapor deposition: state of the art. *Diamond and Related Materials*, 2 (1993) 1277-1294;
- [28] Victor Fernando Santos Neto, Investigation on the film properties of advanced diamond coatings deposited using time-modulated CVD. Tese de Mestrado, *Departamento de Física e Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Aveiro*, 2004;

- [29] Choy K.L., Chemical Vapour Deposition of coatings. *Progress in Materials Science*, 48 (2003) 57;
- [30] Nélia Jordão Alberto, Sensores de Bragg para bioaplicações. Tese de doutoramento, *Departamento de Física*, 2011;
- [31] Lawrence S. Pan and Don R. Kania, *Diamond: Electronic properties and applications*, Kluwer Academic Publishers, 1995;
- [32] MRS Bulletin - Diamond Films: Recent Developments, 23-9, September 1998;
- [33] Luiz Pereira, Propriedades optoelectrónicas de diamante crescido a partir da fase gasosa. Tese de Doutoramento, *Universidade de Aveiro*, 2000;
- [34] Asmussen J., Reinhard D. K., *Diamond Films Handbook*. Marcel Dekker, Inc, 2002;
- [35] <http://www.diamond-materials.com>. Consultado em: 25/06/2013;
- [36] F. Szuets, M. Werner, R. S. Sussmann, C. S. J. Picklesand H. J. Fecht, Temperature dependence of Young's modulus and degradation of chemical vapor deposited diamond. *Journal of Applied Physics*, 86 (1999) 6010-6017;
- [37] N. Savvides and T. J. Bell, Hardness and elastic modulus of diamond and diamond-like carbon films. *Thin Solid Films*, 228 (1993) 289-292;
- [38] Mark A. Prelas, Galina Popovici and Louis K. Bigelow, *Handbook of industrial diamonds and diamond films*, Marcel Dekker, Inc, 1998;
- [39] R. Hessmer, M. Schreck, S. Geier, B. Stritzker, Correlation between breakdown voltage and structural properties of polycrystalline and heteroepitaxial CVD diamond films. *Diamond and Related Materials*, 3 (1994) 951-956;
- [40] S. Nath and J. I. B Wilson, Impedance measurements on CVD diamond. *Diamond and related Materials*, 5 (1996) 65-75;
- [41] Liu X., Klauser F., Memmel N., Bertel E., Pichler T., Knupfer M., Kromka A., Steinmüller-Nethl D., Spectroscopic studies of nanocrystalline diamond materials. *Diamond and Related Materials*, 16 (2007) 1463-1470;
- [42] A.R. Krauss, O. Auciello, A. Jayatissa, A. Sumant, J. Tucek, D.C. Mancini, N. Moldovan, A. Erdemir, D. Ersoy, M.N. Gardos, H.G. Busmann, E.M. Meyer, M.Q. Ding, Ultrananocrystalline diamond thin films for MEMS and moving mechanical assembly devices. *Diamond and Related Materials*, 10 (2001) 1952-1961;
- [43] Popov C., Bliznakov S., Kulisch W., Influence of the substrate nature on the properties of nanocrystalline diamond films. *Diamond and Related Materials*, 16 (2007) 740-743;
- [44] Bull S.J., Tribology of carbon coatings: DLC, diamond and beyond. *Diamond and Related Materials*, 4 (1995) 827-836;
- [45] Kulisch W., Popov C., On the growth mechanisms of nanocrystalline diamond films. *Physica Status Solidi (a)*, 203 (2006) 203-219.

- [46] Pehr E. Pehrsson, Frances G. Celii, and James E. Butler. Diamond Films and Coatings, chapter Chemical Mechanisms of Diamond CVD, pages 68-146. R. F. Davis, 1993;
- [47] Cicala G., Bruno P., Bénédic F., Silva F., Hassouni K., Senesi G.S., Nucleation, growth and characterization of nanocrystalline diamond films. *Diamond and Related Materials*, 14 (2005) 421-425;
- [48] C.J. Tang, A.J. Neves, A.J.S. Fernandes, Influence of nucleation density on film quality, growth rate and morphology of thick CVD diamond films. *Diamond and Related Materials*, 12 (2003) 1488;
- [49] K. E. Spear, M. Frenklach, Synthetic Diamond: Emerging CVD Science and Technology, eds. K. E. Spear, and J. P. Dismukes (John Wiley & Sons, Inc., 1994);
- [50] Filipe de Sousa Pires, Diamante nanocristalino CVD sobre graus WC-Co submicrométricos. Tese de Mestrado, *Departamento de Engenharia Cerâmica e Vidro da Universidade de Aveiro*, 2011;
- [51] Gustavo Pastor Moreno, Electrochemical Applications of CVD Diamond, 2002, Capítulo 2;
- [52] J.C. Angus, H.A. Will, W.S. Stanko, Growth of diamond seed crystals from the vapour at sub-atmospheric pressure. *Journal of Crystal Growth*, 3-4 (1968) 29-15;
- [53] K. Tankala, T. DebRoy, Transport phenomena in the scale-up of hot filament-assisted chemical vapor deposition of diamond. *Surface Coating Technology*, 62 (1993) 349;
- [54] José Augusto Machado Figueiredo dos Santos, Projecto e desenvolvimento de um reactor HFCVD para revestimentos a base de carbono. Tese de Mestrado, *Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Aveiro*, (2007);
- [55] <http://www.webelements.com/>. Consultado em: 18/09/2013;
- [56] V.F. Neto, R. Vaz, N. Ali, M.S.A. Oliveira, J. Grácio, Diamond coatings on 3D structured steel. *Diamond and Related Materials*, 17 (2008) 1424-1428;
- [57] C.F.M Borges, E Pfender, J Heberlein, Influence of nitrided and carbonitrided interlayers on enhanced nucleation of diamond on stainless steel 304. *Diamond and Related Materials*, 10 (2001) 1983-1990;
- [58] Janssen G. C A M, Tichelaar F.D., Visser C.C.G., Stress gradients in CrN coatings. *Journal of Applied Physics*, 100 (2006) 093512-093512-4;
- [59] <http://www.favorit.com.br/produtos/categoria/acos-ferramenta/aco-aisi-p20>. Consultado em: 28 de Junho de 2013;
- [60] <http://www.efunda.com/materials/alloys>. Consultado em: 28 de Junho de 2013;
- [61] Warcholinski B., Gilewicz A., Tribological properties of CrNx coatings. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, 37 (2009) 498-504;
- [62] <http://prirevo.com/home.htm>. Consultado em: 02/07/2013;



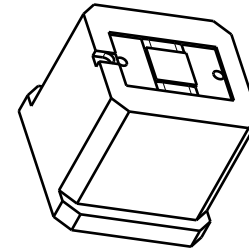
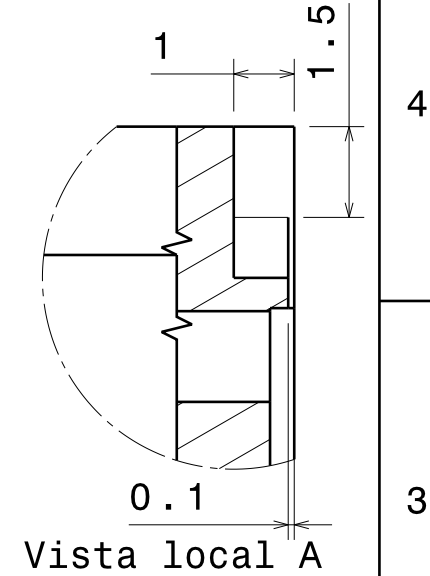
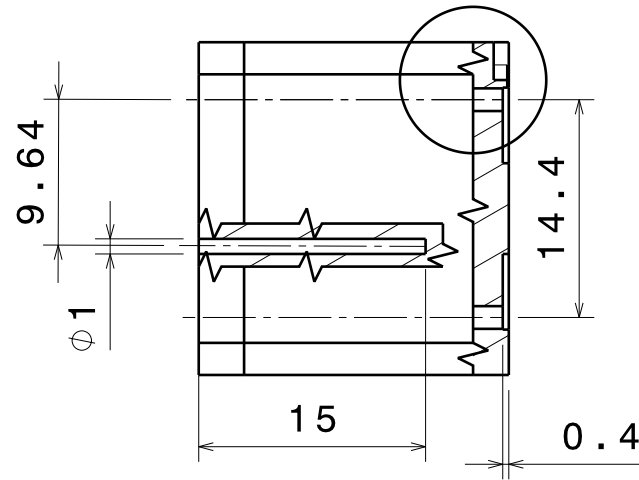
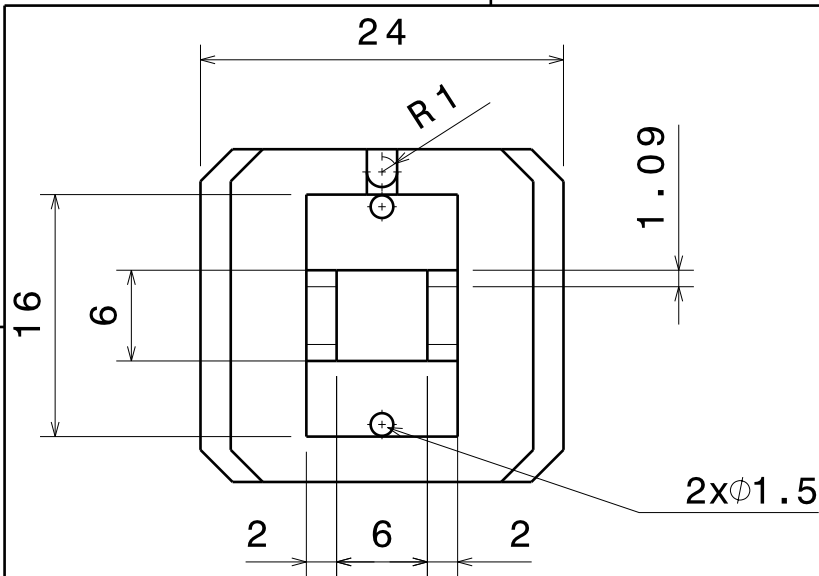
- [63] Pham V.Huong, Diamond and diamond simulants as studied by micro-Raman spectroscopy. *Materials Science and Engineering:B*, 11 (1992) 235-242;
- [64] <http://www.purdue.edu/rem/rs/sem.htm>. Consultado em: 03/07/2013;
- [65] S. R. Sails, D. J. Gardiner, M. Bowden, J. Savage, D. Rodway, Monitoring the quality of diamond films using Raman spectra excited at 514.5 nm and 633 nm. *Diamond and Related Materials*, 5 (1996) 589-591;
- [66] Luís Filipe Carvalho da Silva, Crescimento de cristais cintiladores para detecção da radiação gama. Tese de Mestrado, *Departamento de Física da Universidade de Aveiro*, 2010;
- [67] F.Silva, A. Gicquel, A. Tardieu, P. Cledat, T. Chauveau, Control of an MPACVD reactor for polycrystalline textured diamond films synthesis: role of microwave power density. *Diamond and Related Materials*, 5 (1996) 338;
- [68] S. Schwartz, S.M. Rosiwal, M. Frank, D. Breidt, R.F. Singer, Dependence of the growth rate, quality, and morphology of diamond coatings on the pressure during the CVD-process in an industrial hot-filament plant. *Diamond and Related Materials*, 11 (2002) 589;
- [69] D. Das, V. Jayaseelan, R. Ramamurti, R.S. Kukreja, L. Guo, R.N. Singh, Low surface temperature synthesis and characterization of diamond thin films. *Diamond and Related Materials*, 15 (2006) 1336-1349;
- [70] Glen A. Slack, S.F. Bartram, Thermal expansion of some diamondlike crystals. *Journal Applied Physics* 46 (1975) 89;
- [71] Joel W. Anger, Michael D. Drory, Quantitative measurement of residual stress by Raman spectroscopy in diamond grown on a Ti alloy by chemical vapor deposition. *Physical Review B*, 48 (1993) 2601-2607;
- [72] V.G. Ralchenko, A.A. Smolin, V.G. Pereverzev, E.D. Obraztsova, K.G. Korotoushenko, V.I. Konov, Yu.V. Lakhokin, E.N. Loubnin, Diamond deposition on steel with CVD tungsten intermediate layer. *Diamond and Related Materials*, 4 (1995) 754-758;
- [73] X. Xiao, B. W. Sheldon, Y. Qi, and A. K. Kothari, Intrinsic stress evolution in nanocrystalline diamond thin films with deposition temperature. *APPLIED PHYSICS LETTERS*, 92 131908 (2008);
- [74] <https://polymers.lyondellbasell.com>. Consultado em: 03/07/2013;
- [75] Joel Oliveira Correia Vasco, A study on the performance of microinjection moulds obtained using additive manufacturing. Tese de Doutoramento, *Escola de Engenharia da Universidade do Minho*, 2010;
- [76] <http://www.olympus-global.com/>. Consultado em: 03/07/2013;



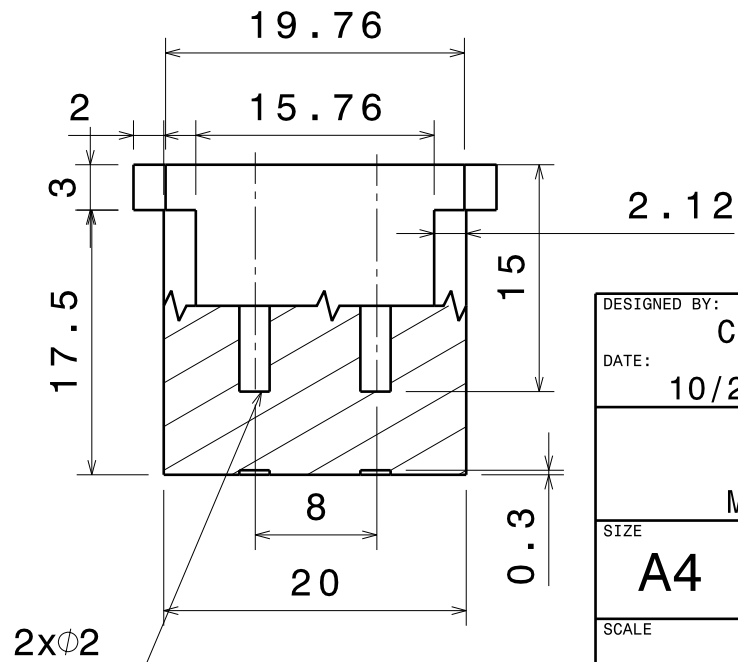
## Apêndice A

### Desenho técnico do bloco de moldação (revestimento)





Vista isométrica



DESIGNED BY: Catia	Bloco de moldação (revestimento na superfície moldante)		I	-
DATE: 10/23/2013			H	-
UA	Microinjeção		G	-
MIEM			F	-
SIZE A4		DRAWING NUMBER	E	-
SCALE 2:1	WEIGHT (kg) 0.01		SHEET 1/1	D
This drawing is our property; it can't be reproduced or communicated without our written agreement.				C
			B	-
			A	-



## Apêndice B

# Desenho técnico da micro-peça



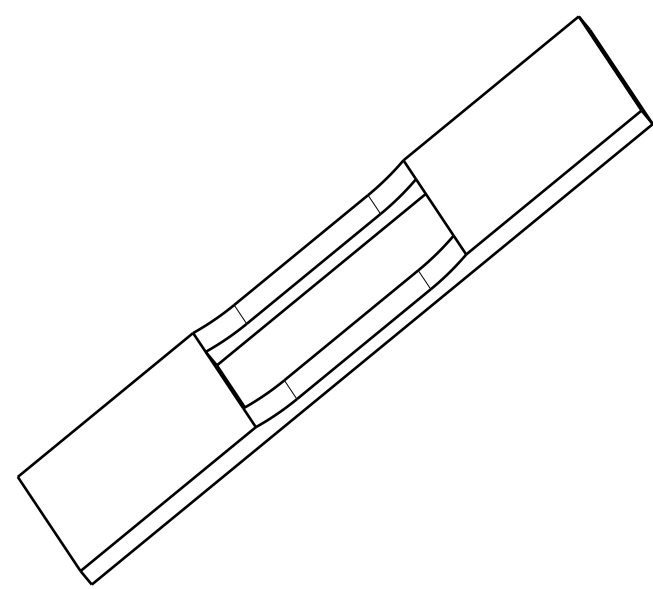
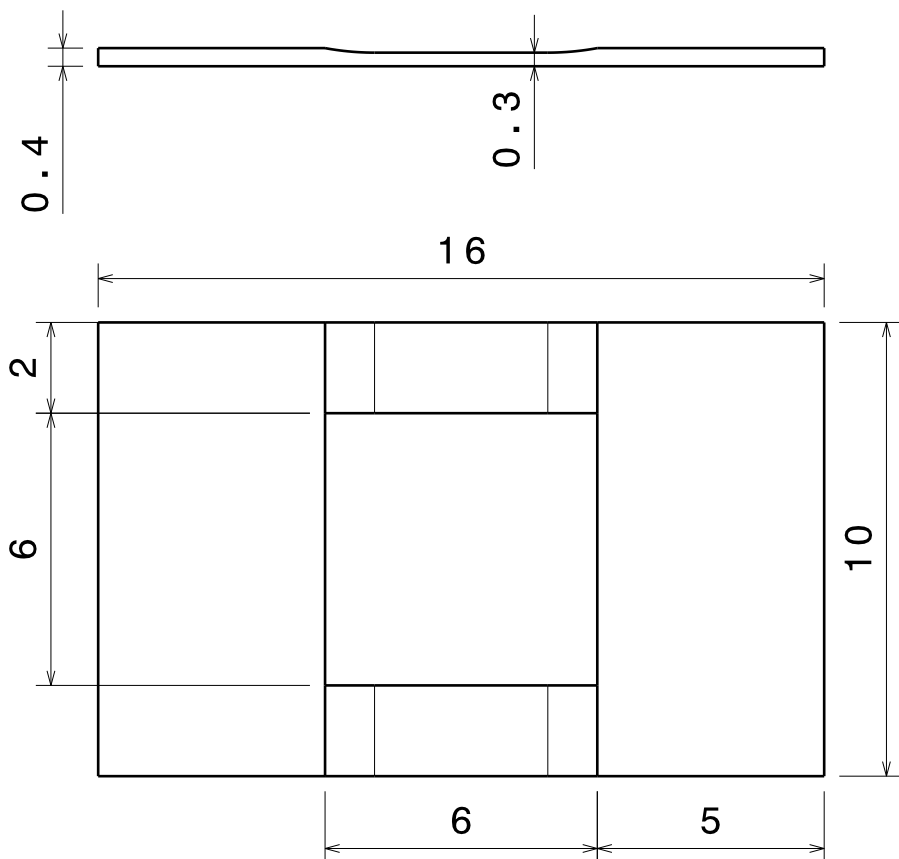


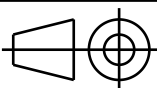
D

C

B

A



DESIGNED BY: <b>Catia</b>	
DATE: <b>12/05/2013</b>	
UA	
MIEM	
SIZE <b>A4</b>	
SCALE <b>6:1</b>	WEIGHT (kg) <b>0.00</b>

<b>Micro-Peça</b>	
<b>Microinjeção</b>	
DRAWING NUMBER	SHEET
	<b>1 / 1</b>

I	-
H	-
G	-
F	-
E	-
D	-
C	-
B	-
A	-

This drawing is our property; it can't be reproduced or communicated without our written agreement.

D

A

4

4

3

3

2

2

1

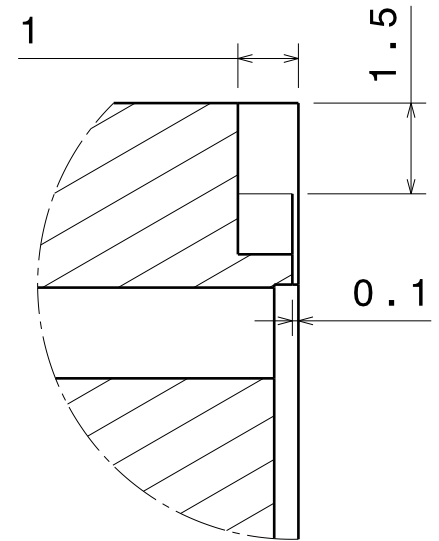
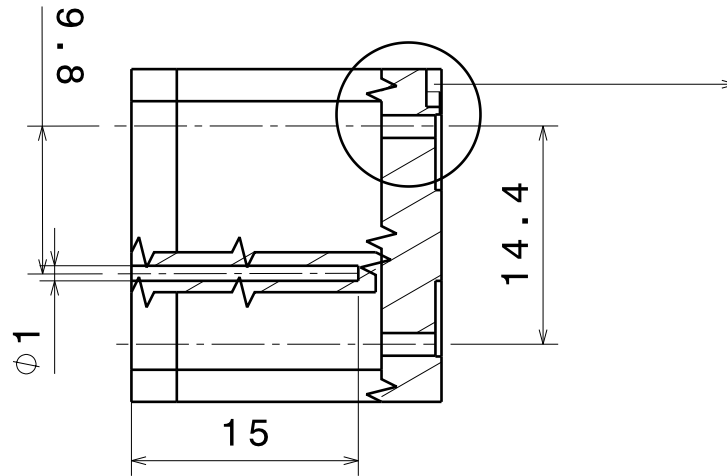
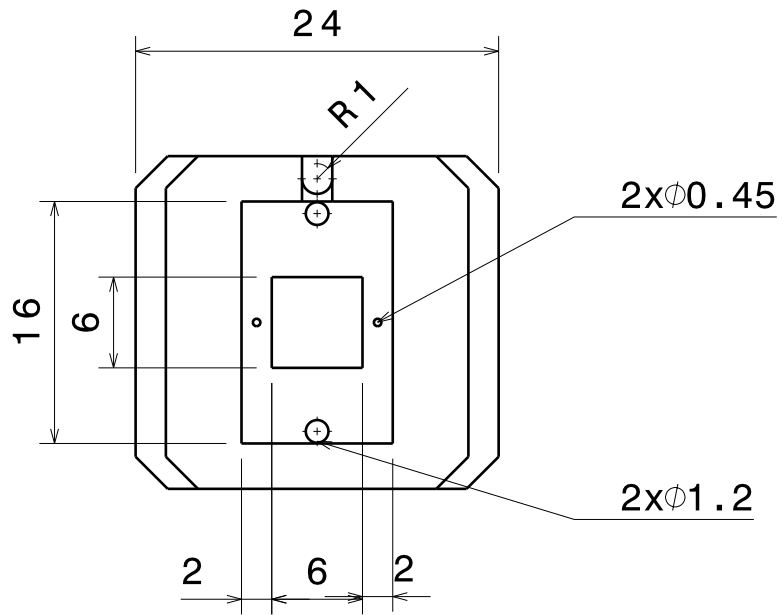
1



## Apêndice C

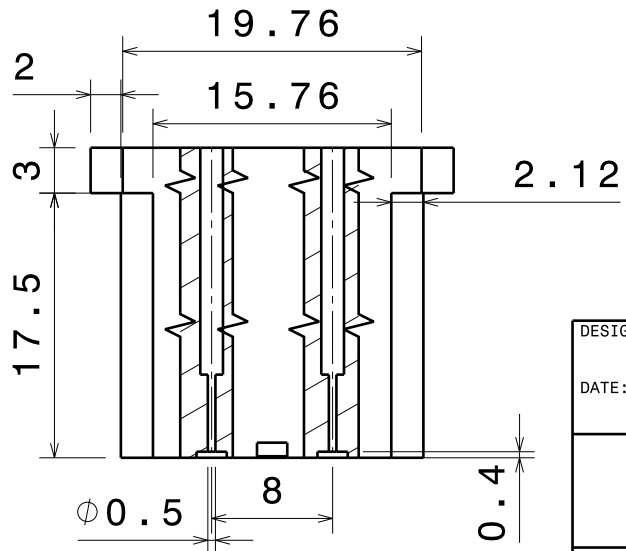
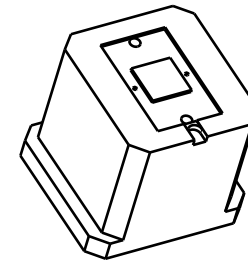
### Desenho técnico do bloco de moldação (acabamentos)





Vista Local A

Vista isométrica  
1:1



DESIGNED BY: <b>Catia</b>		<b>Bloco de moldação acabamentos superficiais</b>		I	-
DATE: <b>10/22/2013</b>				H	-
UA		<b>Microinjeção</b>		G	-
MIEM				F	-
SIZE <b>A4</b>		<b>Microinjeção</b>		E	-
SCALE <b>2:1</b>	WEIGHT (kg) <b>0.01</b>			D	-
DRAWING NUMBER		SHEET <b>1/1</b>		C	-
This drawing is our property; it can't be reproduced or communicated without our written agreement.				B	-
				A	-



## Apêndice D

### Gráficos - Linha de soldadura

## D.1 Linha de soldadura - Bloco de moldação com acabamentos superficiais

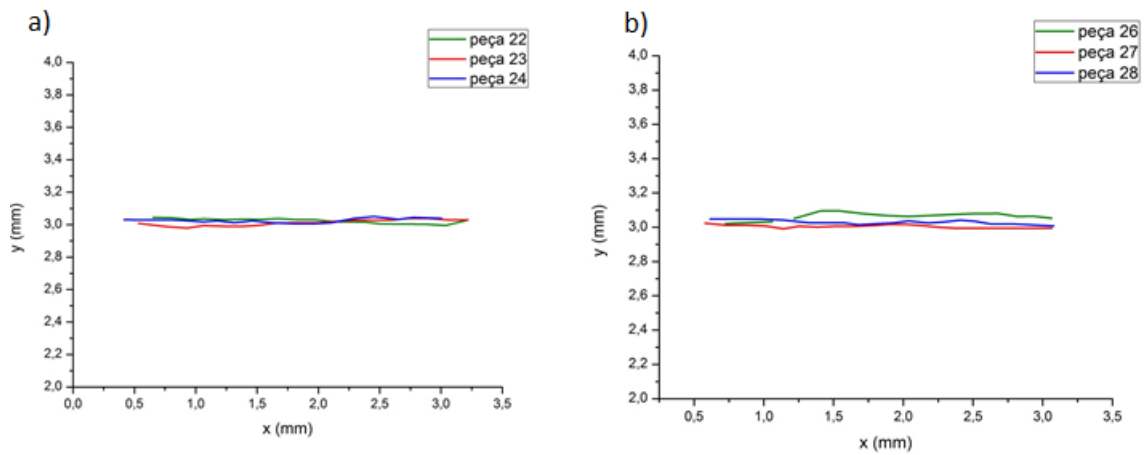


Figura D.1: Comportamento da linha de soldadura das 3 micro-peças: a) DOE1. b) DOE2.

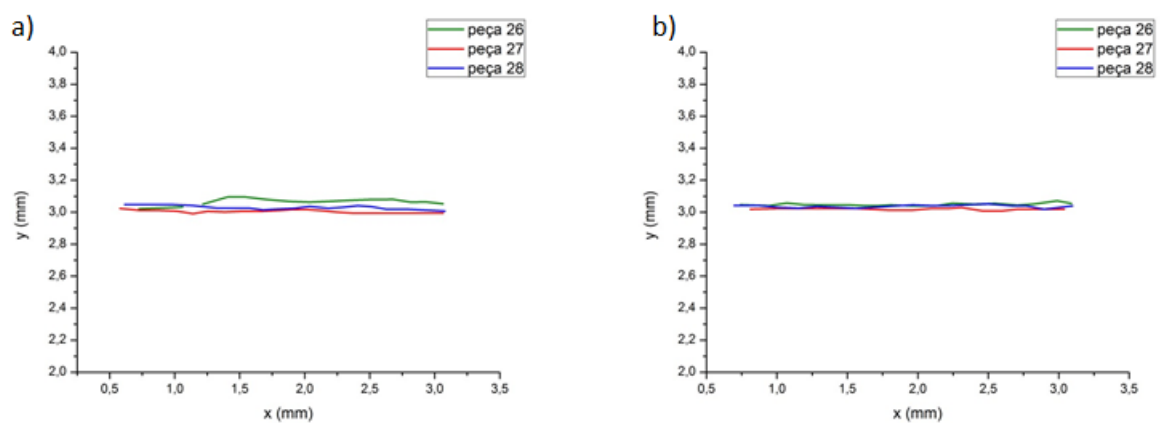


Figura D.2: Comportamento da linha de soldadura das 3 micro-peças: a) DOE3. b) DOE4.



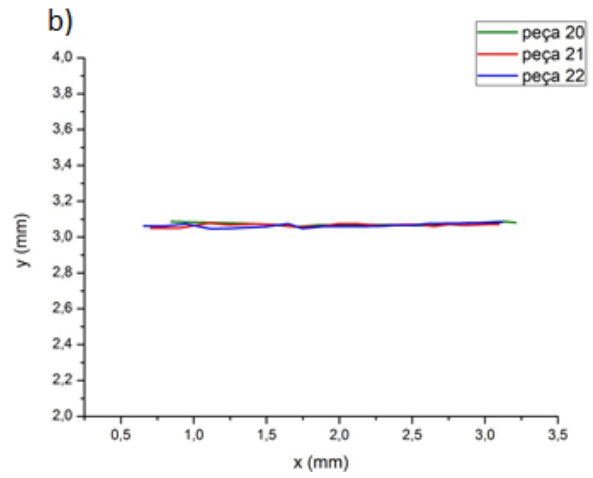
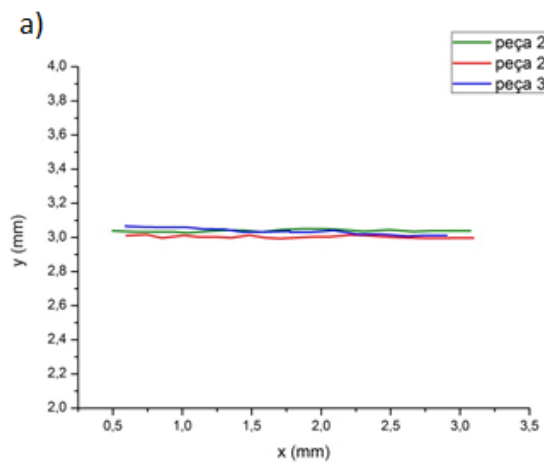


Figura D.3: Comportamento da linha de soldadura das 3 micro-peças: a) DOE5. b) DOE6.

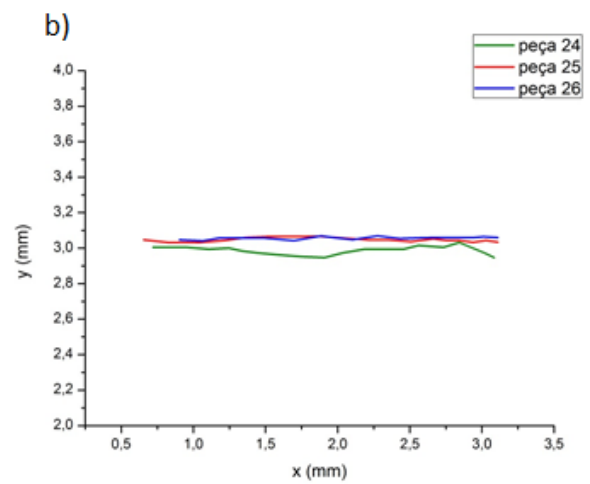
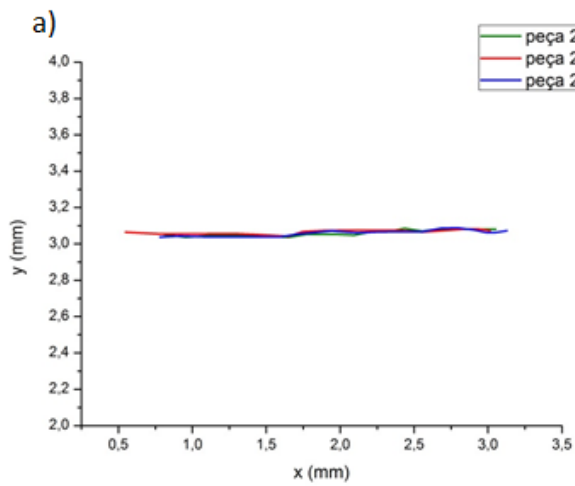


Figura D.4: Comportamento da linha de soldadura das 3 micro-peças: a) DOE7. b) DOE8.

## D.2 Linha de soldadura - Bloco de moldação com revestimento de filme de diamante numa das vias de moldação

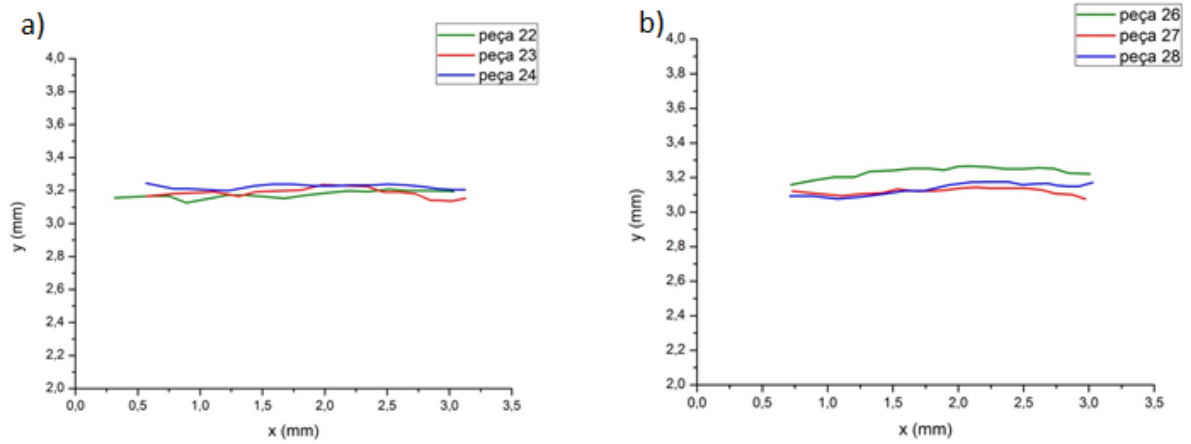


Figura D.5: Comportamento da linha de soldadura das 3 micro-peças: a) DOE1. b) DOE2.

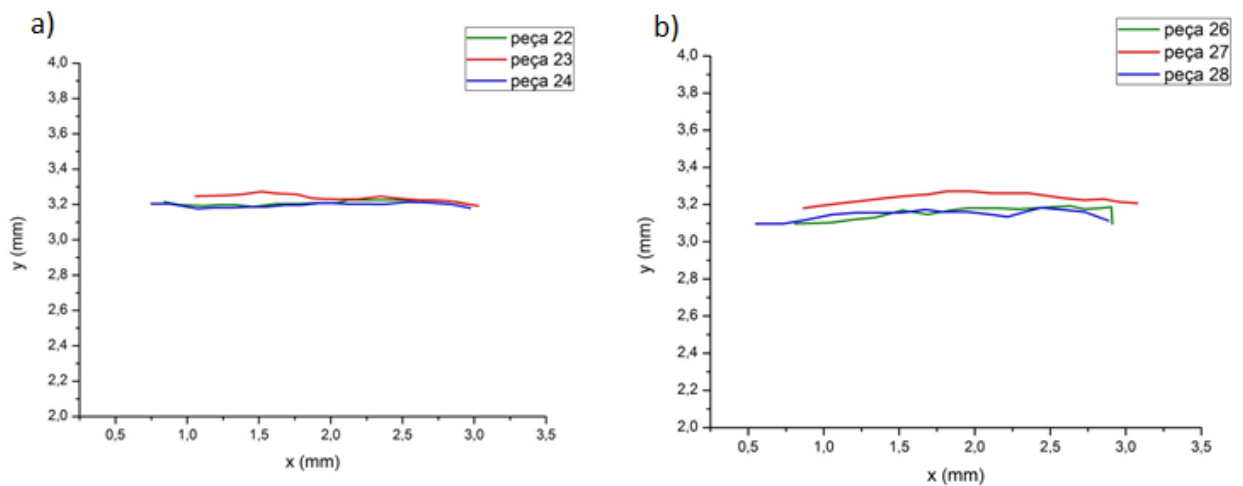


Figura D.6: Comportamento da linha de soldadura das 3 micro-peças: a) DOE3. b) DOE4.

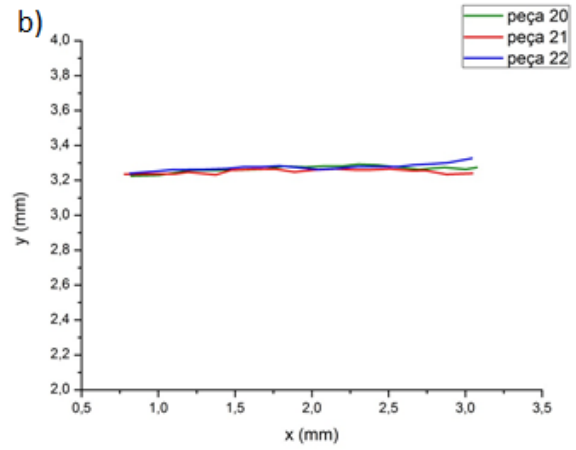
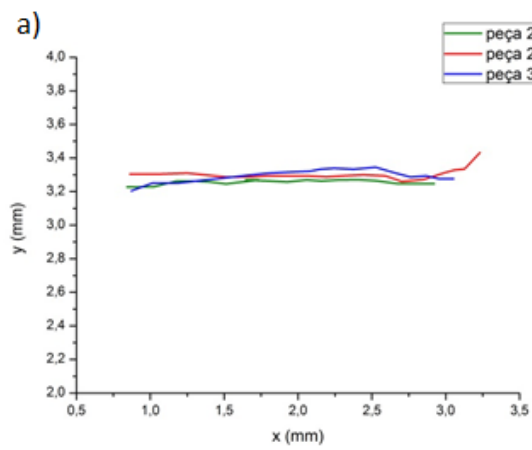


Figura D.7: Comportamento da linha de soldadura das 3 micro-peças: a) DOE5. b) DOE6.

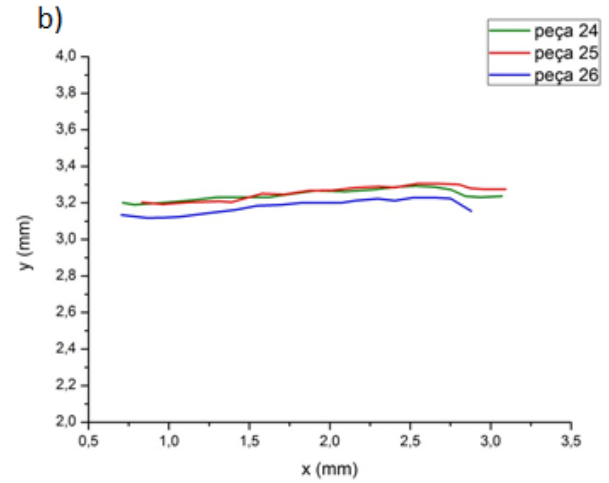
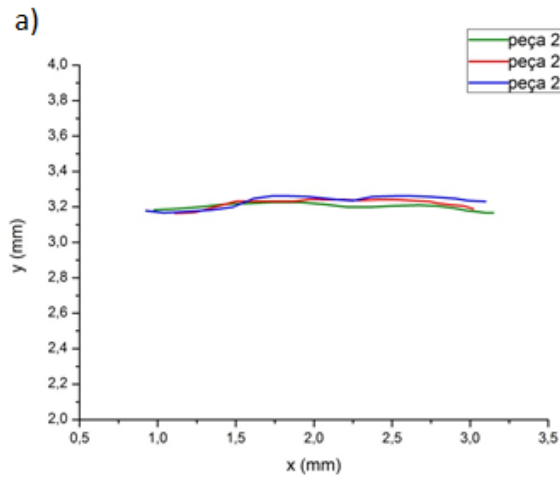


Figura D.8: Comportamento da linha de soldadura das 3 micro-peças: a) DOE7. b) DOE8.