

Universidade de Aveiro Ano 2020

### Rui Filipe da Silva Neves

Desenvolvimento de revestimentos de diamante CVD/TiAlSiN para aplicações na indústria aeronáutica



Universidade de Aveiro Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica Ano 2020

#### Rui Filipe da Silva Neves

#### Desenvolvimento de revestimentos de diamante CVD/TiAISiN para aplicações na indústria aeronáutica

Projeto apresentado à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Materiais, realizada sob a orientação científica do Doutor Eduardo Luís Trindade da Silva, Bolseiro de Pós-Doutoramento do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro e do Doutor Rui Ramos Ferreira e Silva, Professor Associado do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro, e supervisão na empresa da Doutora Cristina Maria da Silva Fernandes, responsável de desenvolvimento de materiais da Palbit S.A.

•

"Quem quer passar além do Bojador Tem que passar além da dor."

Fernando Pessoa, *A Mensagem* 

o júri

presidente

Prof. Doutora Ana Maria de Oliveira e Rocha Senos Professora associada da Universidade de Aveiro

Doutor Cristiano Simões de Abreu Professor Adjunto do Instituto Politécnico do Porto

Doutor Eduardo Luís Trindade da Silva Bolseiro de Pós-Doutoramento da Universidade de Aveiro-CICECO

#### agradecimentos

Começo por agradecer ao meu orientador, Doutor Eduardo Silva, por todo o apoio e conselhos dados durante estes últimos meses. Profissional, paciente e atitude positiva, juntamente com a sua experiência e conhecimento me inspirou e motivou na realização deste projeto. Um agradecimento especial ao Professor Doutor Rui Silva pela oportunidade que me deu em poder trabalhar neste projeto.

Além disso, sou profundamente grato à Doutora Cristina Fernandes e ao Engenheiro Luís Henriques, pela ajuda, simpatia e disponibilidade prestada durante a realização deste projeto.

Agradeço ao Engenheiro Daniel Figueiredo e à Palbit pela oportunidade de realizar este projeto. Do mesmo modo, agradeço à Engenheira Marlene, pela paciência e simpatia que demonstrou no esclarecimento de algumas dúvidas e da forma como me rececionou nas instalações da Palbit.

De seguida, agradeço ao Sérgio Pratas, à Priscila, Doutor Miguel Neto e Doutora Violeta pela ajuda prestada, que se tornou fundamental na execução da parte prática.

Agradeço aos meus amigos e colegas de curso pelos momentos que passamos juntos. Daqui levo amizades para a vida.

À equipa de direção da Pizza hut-Forum Aveiro e a todos os meus colegas de trabalho. Sem eles não seria possível compatibilizar, ao longo destes 5 anos, o trabalho e a faculdade com o mesmo desempenho. Aqui fui muito feliz. Delivery sempre.

À Jessica Marie pela força, apoio e amor para comigo.

Por fim, o meu agradecimento mais forte e sincero é para com os meus pais e irmãos, Delfim, Florinda, Bruno, Luís e Marcos. Tudo o que passamos juntos motivou-me a vingar na vida. Fiz da dificuldade a minha motivação.

A minha sincera gratidão a todos, Rui Filipe da Silva Neves

#### palavras-chave

resumo

Metal duro (WC-Co), Diamante CVD, HFCVD, TiAlSiN, HiPIMS, Torneamento, Ti-6AI-4V.

Este projeto realizado em conjunto com a PALBIT S.A., consistiu no desenvolvimento de revestimentos de diamante sobre pastilhas de corte de metal duro (WC-7Co) sem revestimento e com revestimento de TiAlSiN, para o torneamento da liga Ti-6Al-4V usada em componentes aeronáuticos. Os revestimentos de TiAlSiN (com espessura ~ 3 µm) foram depositados pela empresa Palbit através da técnica HiPIMS (High Power Impulse Magnetron Sputtering). No sentido de aumentar a resistência ao desgaste e prolongar o seu tempo de vida, as pastilhas de torneamento foram revestidas com filmes (de ~3 um) de diamante microcristalino (MCD) e nanocristalino (NCD) em configurações monocamada e bicamada, por HFCVD (Hot Filament Chemical Vapour Deposition). De modo a maximizar a adesão dos filmes de diamante às ferramentas, foi efetuado um estudo de otimização de pré-tratamentos. As pastilhas de metal duro não revestidas, foram submetidas a um pré-tratamento químico e riscagem (ou semeadura) ultrassónica com pós de diamante de granulometria 6nm e 0,5-1 µm, e pré-tratamento por prensagem isostática a 500 MPa com pós de diamante de granulometria 6nm, 0,5-1, 10-20 e 40-60 µm. As pastilhas de metal revestidas com TiAISiN foram submetidas a três tipos de prétratamentos: riscagem (ou semeadura) por ultrassons, prensagem isostática (500 MPa) e por RF plasma (CF4 e O2). A seleção dos pré-tratamentos mais adequados foi efetuada através do comportamento das pastilhas revestidas com NCD em testes preliminares de adesão por indentação Rockwell C, e de maquinação da liga Ti-6Al-4V com velocidade de corte moderada (90 m/min). As pastilhas revestidas foram caracterizadas por SEM, EDS, TEM, perfilometria ótica e espectroscopia Raman.

No caso das pastilhas de metal duro sem revestimento de TiAlSiN selecionouse o pré-tratamento químico e riscagem ultrassónica com pó de diamante de granulometria 0,5-1 µm. No caso das pastilhas revestidas com TiAlSiN, apenas o pré-tratamento por prensagem isostática a 500 MPa com pó de diamante de granulometria 0.5-1 µm garantiu o fecho completo do filme de NCD sem delaminação visível. Com base nos pré-tratamentos otimizados, revestiram-se as pastilhas para os ensaios de maguinação finais com filmes de MCD, NCD e bicamada, em que se aumentou a velocidade de corte (V<sub>c</sub>) de 90 para 110 m/min, na tentativa de replicar tanto quanto possível a realidade industrial. Observou-se que os principais mecanismos de desgaste identificados após a maquinação da liga Ti-6AI-4V foram adesão e abrasão. No caso das pastilhas revestidas por monocamadas, o revestimento de MCD demonstrou a melhor resistência ao desgaste (VBBmax= 0,354 mm ao fim de 15 minutos). No caso das pastilhas revestidas por bicamadas, o revestimento constituído por uma camada interna de TiAlSiN e uma camada externa de NCD (TiAlSiN-NCD), demonstrou a melhor resistência ao desgaste (VB<sub>Bmax</sub>=0,443 mm ao fim de 15 minutos).

keywords

Cemented carbide (WC-Co), Diamond CVD, HFCVD, TiAlSiN, HiPIMS, turning, Ti-6Al-4V.

abstract

This project was accomplished in partnership with PALBIT S.A., and consisted on the development of diamond coatings on top of cemented tungsten carbide (WC-7Co) inserts with and without TiAlSiN coating, for the turning of Ti-6Al-4V aerospace alloy. The TiAlSiN coatings (~ 3 µm thickness) where synthesized by PALBIT using HiPIMS (High Power Impulse Magnetron Sputtering). These turning inserts were coated with microcrystalline (MCD) and nanocrystalline diamond (NCD) monolayered and bilayered coatings, by HFCVD (Hot Filament Chemical Vapour Deposition), with the purpose of increasing their wear resistance and lifespan. A study comprising different pre-treatments was conducted in order to maximize adhesion of the diamond coatings to the cutting tools. The uncoated cemented carbide tools were subjected to a chemical pretreatment followed by ultrasonic seeding with diamond powders of 6 nm and 0.5 - 1 µm average particle size, and to another pre-treatment consisting of isostatic pressing at 500 MPa, with diamond powders of 6nm, 0.5-1, 10-20 e 40-60 µm average particle size. The TiAlSiN coated inserts were submitted to three different pre-treatments: ultrasonic seeding, isostatic pressing (500 MPa) and RF plasma (CF4 and O2). The selection of the most suited pre-treatments was conducted through preliminary adhesion testing of NCD coated inserts by Rockwell C indentation, and machining of Ti-6AI-4V alloy with moderate cutting speed (90 m/min). The coated inserts were characterized by SEM, EDS, TEM, optical profilometry and Raman spectroscopy.

The chemical pre-treatment followed by ultrasonic seeding with 0.5-1  $\mu$ m was found to be the most suitable for the cemented tungsten carbide without TiAlSiN coating. For the TiAlSiN coated inserts, the pre-treatment consisting of isostatic pressing with diamond powder of 0.5-1  $\mu$ m was found to be the only one allowing the closure of NCD coatings without visible spalling. Starting from these optimized pre-treatments, the inserts for the final machining tests were coated with MCD, NCD and MCD/NCD bilayered coatings, for which the cutting speed (Vc) was increased from 90 to 110 m/min, attempting to replicate industrial turning parameters as much as possible. The inserts were subjected mainly to abrasive and adhesive wear. For the inserts coated with monolayers, the MCD coating exhibited the highest wear resistance (VB<sub>Bmax</sub> = 0.354 mm after 15 minutes), while for the bilayer coated inserts, the highest wear resistance was attained with the TiAlSiN/NCD configuration (VB<sub>Bmax</sub> = 0.443 mm after 15 minutes).

# ÍNDICES

### ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS	i
ÍNDICE DE TABELAS	iv
ACRÓNIMOS OU ABREVIATURAS	v

### Capítulo 1

1.	INTRODUÇÃO	1
1.1.	Enquadramento do tema	1
1.2.	Apresentação da empresa	3
1.3.	Objetivos	4
1.4.	Estrutura do Documento	5

### Capítulo 2

2. F	REVISÃ	O BIBLIOGRÁFICA	. 6
2.1.	Met	al Duro (WC-CO)	. 6
2.2.	Rev	estimentos de Diamante CVD	. 8
2	2.2.1.	Síntese de diamante por HFCVD	. 9
2	2.2.2.	Parâmetros do processo e morfologia dos filmes de diamante	12
2	2.2.3.	Revestimentos de diamante aplicados a ferramentas de metal duro?	14
2.3. F	Revestir	nentos de TiAlSiN	16
2	2.3.1.	High-Power Impulse Magnetron Sputtering	18
2 f	2.3.2. ferramer	Revestimentos de TiAlSiN depositados por HiPIMS aplicados	a 21
2.4.	Bica	amada de diamante e TiAlSiN como revestimento para ferramentas de	
corte	de met	al duro2	23
2.5. <b>I</b>	Maquina	ıção2	25
2.5.1	. Torr	neamento2	25
2.5.2	. Vida	a útil das pastilhas de corte2	28
2.5.3	. Mac	quinação da liga Ti-6Al-4V	31

### Capítulo 3

3.	MATERIAIS E MÉTODOS	33
3.1.	Pastilhas de corte de metal duro (WC-7Co)	33
3.2.	Preparação da superfície das pastilhas de corte	34
	3.2.1. Pré-tratamento químico	34

3	3.2.2. Pré-tratamento Mecânico (Prensagem Isostática)	35
3	3.2.3. Pré-tratamento por Plasma	
3.3.	Deposição de filmes de diamante por HFCVD	
3.4.	Testes de Adesão por Indentação	
3.5.	Torneamento da liga Ti-6Al-4V	40

### Capítulo 4

4.	RESUL	TADOS E DISCUSSÃO	43
4.1.	Car	acterização das pastilhas de corte	43
	4.1.1.	Pastilhas de metal duro (WC-7Co)	43
	4.1.2.	Pastilhas de metal duro (WC-7 Co) revestidas com TiAlSiN	44
4.2.	Pré	-tratamentos das pastilhas de corte	50
	4.2.1.	Pastilhas de corte de metal duro (WC-7Co)	50
	4.2.2.	Pastilhas de corte de metal duro (WC-7Co) revestidas por TiAlSiN	56
4.3.	Dep	posição de filmes de diamante por HFCVD	61
4.4.	Car	acterização e seleção das pastilhas de corte revestidas	65
	4.4.1.	Pastilhas de corte de metal duro (WC-7Co)	66
	4.4.2.	Pastilhas de metal duro (WC-7Co) revestidas com TiAlSiN	74
4.5.	Tes	stes de Maquinação da liga Ti-6Al-4V	80
	4.5.1.	Teste iniciais	81
	4.5.2.	Testes finais	82

### Capítulo 5

5.	Conclusão	96
Ca	apítulo 6	
6.	Trabalho Futuro	98

Referências	
Anexos	103

### ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1-Etapas do trabalho e experiências planeadas	4
Figura 2-Fluxograma da produçao de metal duro na Palbit	6
Figura 3-Microestrutura de um grau de metal duro, com o WC a escuro e o ligante de Co a clarc	). 7
Figura 4-Estabilidade do carbono elementar e condições de síntese (adaptado da referência [7])	). 9
Figura 5-Esquema ilustrativo de um reator de HFCVD10	0
Figura 6- Representação ilustrativa do metodo de ativação e deposição da tecnica HFCVI (adaptado da referência [7])1	1
Figura 7-Mecanismo de crescimento dos filmes de diamante pelo método CVD, em atmosfera	s 2
Figure 8 Influência de temporature de substrate e pressão de reator no tempora de grão de	2
filmes (adaptado da referência [13])	3 3
Figura 9-Microestruturas de filmes de diamante microcristalino (A) e nanocristalino (B)14	4
Figura 10-Deposição em múltiplas camadas de diamante microcristalino (MCD) e diamante nanocristalino (NCD) (adaptado da referência [25])	e 6
Figura 11-Demonstração esquemática do processo de sputtering (adaptado da referência [33], 11	). 8
Figura 12-Esquema ilustrativo da técnica de dcMS(A) e da técnica de HiPIMS(B) (adaptado da	a
reterencia [39])	9
Figura 13-Densidade de potencia de pico em função do ciclo de trabalho de diferentes tecnica	S
de magnetron sputtering (adaptado da referencia [40])	9
Figura 14-Esquema do principio basico de funcionamento da fonte de HiPIMS (adaptado da referência [42])	а 0
Figura 15- Revestimento Bicamada de TiAlSiN- Diamante nanocristalino (NCD) ou diamante	е
microcristalino (MCD) / Diamante nanocristalino (NCD) ou diamante microcristalino (MCD) TiAlSiN	)- 3
Figura 16-Operação de torneamento lateral externo e principais parâmetros do process	0
(adaptado da referência [51])	5
Figura 17- Operações básicas no torneamento (adaptado da referência [52])	6
Figura 18-Ilustração dos componentes de torneamento (adaptado da referência [52])2	7
Figura 19-Medição do desgaste de flancos e crateras em ferramentas de corte de torneament	о
(ISO 3685:1993) (adaptado da referência [55])	0
Figura 20- A) Pastilha de corte de WC-Co; B) Desenho técnico das pastilhas; C) Pastilha de corte	е
de WC-Co revestida com TiAlSiN	3
Figura 21-Reator HFCVD e seus periféricos	6
Figura 22-Constituição do interior da câmara de reação	7
Figura 23-Torno CNC da empresa PALBIT	0
Figura 24-Operação de torneamento lateral externo4	1
Figura 25- A) Colchão da pastilha, canal de refrigeração do suporte e canal de refrigeração	0
externo; B) Refrigeração durante a maquinação42	2
Figura 26- Microestrutura do metal duro utilizado (WC-7Co) antes (A) e após ataque con	п
Murakami (B), e respetiva análise química por EDS (C) e difração raio X (D). Microestrutura d	е
um grau de metal duro com fase gama (E) 4-	4
Figura 27-Imagens de SEM de topo (A) e em secção de corte (B) das pastilhas de WC-7C	о
revestidas com TiAlSiN por HiPIMS, e respetivo difratograma de raio X (C)	5
Figura 28- Imagem da preparação da superfície da pastilha de WC-7Co revestidas com TiAlSil	N
para o corte por FIB (A); Imagem da superfície após o corte (B)	6
Figura 29- Vista geral do revestimento de TiAlSiN (a), onde é visível estrutura colunar do filme	Э,
bem como imagens de campo claro (b) e campo escuro (c) da vista geral do revestimento de	е
TiAISiN	6

Figura 30- Análise química (EDS) ao longo de uma linha da seção de corte das pastilhas de metal duro (WC-7Co) revestidas com TiAlSiN
Figura 31- Padrões de difração eletrónica (SAED) obtidos em diversas áreas do revestimento de TiAlSiN (A-C) e do metal duro (D)
Figura 32-Imagem de alta resolução (HRTEM) do revestimento de TiAlSiN
Figura 33-Morfologia da superfície das pastilhas antes (A) e após (B) o pré-tratamento químico.
Figura 34-Influência da pressão de prensagem na densidade e fração de grãos fragmentados após prensagem isostática com pó de diamante de granulometria 0.5-1 um
Figura 35-Presença de grãos de diamante, bem como a sua distribuição e alteração morfológica provocada à superfície do metal duro, após o pré-tratamento por prensagem isostática com pó de diamante de 6 nm (B1-B2): 0.5-1 (C1-C3): 10-20 (D1-D3): e 40-60 µm (E1-E3)
Figura 36- Densidade de grãos de diamante presentes na superfície do metal duro após o pré- tratamento químico e riscagem (R) (ou semeadura) (A e B) e pré-tratamento mecânico por prensagem isostática (C e D)
Figura 37-Imagens topográficas características da superfície das pastilhas antes e após pré- tratamente mesônice (prensagem) e químice
Figure 38- Valores módios da rugosidado superficial (Sa) (ISO 25178) das pastilhas de motal
duro sem pré-tratamento, com pré-tratamento químico e riscagem (R) (ou semeadura) por ultrassons, e pré-tratamento mecânico (prensagem) com pó de diamante de diferentes granulometrias
Figura 39-Densidade de grãos de diamante presentes na superfície das pastilhas de metal duro revestidas com TiAlSiN antes e após pré-tratamento de riscagem (R) (ou semeadura) via
ultrassons (C, E, G, I) e prensagem isostática com pó de diamante de diferentes granulometrias (B, D, E, H)
Figura 40-Imagens da superfície das pastilhas de metal duro revestidas com TiAlSiN antes e
após pré-tratamento por plasma CE <sub>4</sub> e $\Omega_2$ (2 e 4 minutos) 58
Figura 41-Imagens topográficas características da superfície das pastilhas antes e após pré-
tratamento por plasma CF4. O2. semeadura e prensagem
Figura 42-Valores médios da rugosidade superficial (Sa) (ISO 25178) das pastilhas antes e após
pré-tratamento por plasma CF4 e O2 (2 e 4 minutos), riscagem (ou semeadura) e prensagem
com pó de diamante de granulometria 6nm; 0,5-1; 10-20; 40-60 µm
Figura 43-Imagens de SEM em seção de corte e de topo dos filmes MCD (A-B), NCD (C-D) e bicamada (F-G)
Figura 44-Imagens topográficas da superfície das pastilhas revestidas com diamante microcristalino (MCD), nanocristalino (NCD) e bicamada (MCD-NCD)63
Figura 45-Valores médios da rugosidade superficial (Sa) (ISO 25178), e espessura dos filme de diamante microcristalino (MCD), nanocristalino (NCD) e bicamada
Figura 46-Espectros de Raman dos filmes de diamante microcristalino (MCD), diamante nanocristalino (NCD) e bicamada (MCD-NCD)
Figura 47- Vista principal e de topo das pastilhas revestidas com NCD, submetidas previamente ao pré-tratamento químico e riscagem (R) (A-B), e prensagem isostática a 500 MPa com diferentes granulometrias de pó de diamante (C-F)
Figura 48-Imagens de topo e seção de corte das pastilhas revestidas com NCD submetidas ao pré-tratamento químico e semeadura com (A): partículas de diamante de granulometria 6 pm:
(B): partículas de diamante de granulometria 0,5-1 μm. Análise química da seção de corte e respetivo espectro (C)
Figura 49-Imagens de topo e seção de corte das pastilhas revestidas com NCD submetidas ao
pré-tratamento por prensagem isostática (500 MPa) com partículas de diamante de
granulometria: (A): 6 nm; (B): 0,5-1 μm; (C) 10-20 μm e (D) 40-60 μm68 Figura 50-Imagens de SEM após indentações Rockwell C com cargas de 500 N; 750 N e 1000N,
sobre as pastilhas de metal duro revestidas com diamante NCD, submetidas previamente ao pré-
tratamento químico e semeadura com po de diamante de granulometría 6 nm e 0,5-1 μm. A área
fissuras

Figura 51- Gráfico do diâmetro de propagação de fissuras em função da carga de indentação das pastilhas revestidas com NCD, submetidas previamente ao pré-tratamento químico e Figura 52-Imagens de SEM após indentações Rockwell C com cargas de 500 N; 750 N e 1000N, sobre as pastilhas de metal duro revestidas com diamante NCD, submetidas previamente ao prétratamento por prensagem isostática (500 MPa) com partículas de diamante de granulometria 6 nm e 0.5-1 µm. A área delaminada é limitada a azul. R representa o raio da circunferência limite da propagação de fissuras......71 Figura 53-Imagens de SEM após indentações Rockwell C com cargas de 500 N; 750 N e 1000N, sobre as pastilhas de metal duro revestidas com diamante NCD, submetidas previamente ao prétratamento por prensagem isostática (500 MPa) com partículas de diamante de granulometria 10-20 e 40-60 µm. A área delaminada é limitada a azul. R representa o raio da circunferência limite da propagação de fissuras.....72 Figura 54-Gráfico do diâmetro de propagação de fissuras em função da carga de indentação das pastilhas revestidas com NCD, submetidas previamente ao pré-tratamento por prensagem Figura 55- Vista principal e de topo das pastilhas revestidas com NCD, submetidas previamente ao pré-tratamento de semeadura (A-D), plasma CF4 e O2 (2 e 4 minutos) (E-H), prensagem Figura 56- Imagens de SEM em seção de corte e de topo das pastilhas de metal duro revestidas com TiAlSiN e NCD, submetidas previamente ao pré-tratamento por prensagem isostática a 500 MPa com pó de diamante de granulometria 0,5-1 µm (A e B)......76 Figura 57-Análise química da seção de corte das pastilhas de metal duro revestidas com TiAlSiN e diamante NCD......77 Figura 58-Imagens de SEM após indentações Rockwell C com cargas de 500 N; 750 N e 1000N, sobre as pastilhas de metal duro revestidas com TiAlSiN e diamante NCD, submetidas previamente ao pré-tratamento por prensagem isostática (500 MPa) com pó de diamante de granulometria 0,5-1 µm. A área delaminada é limitada a azul. R representa o raio da circunferência limite da propagação de fissuras......78 Figura 59-Gráfico do diâmetro de propagação de fissuras em função da carga de indentação das pastilhas revestidas com NCD, submetidas previamente ao pré-tratamento por prensagem Figura 60-Imagens de SEM do estado do revestimento de diamante nanocristalino (NCD) nos primeiros 5 e últimos 25 minutos, das pastilhas de metal duro submetidas previamente ao prétratamento químico e riscagem com pó diamante de granulometria 0,5-1 µm, e pré-tratamento Figura 61-Imagens de SEM da evolução do desgaste de flanco e do topo da pastilha de metal duro sem revestimento (Sem Rev), das pastilhas revestidas com TiAlSiN, diamante Figura 62-Gráfico da evolução do desgaste máximo do flanco (VB<sub>Bmax</sub>) da pastilha de corte de metal duro sem revestimento (Sem Rev), e das pastilhas revestidas com diamante microcristalino Figura 63-Mecanismos de degaste do flanco das pastilhas de metal duro revestidas com NCD (A), MCD (B), bicamada (MCD-NCD) (C), e TiAlSiN (D) após torneamento da liga Ti-6Al-4V a Figura 64-Imagem de SEM e análise química (EDS) em 3 pontos do flanco da pastilha de corte Figura 65-Imagem de SEM e análise química (EDS) em 3 pontos do flanco da pastilha de corte Figura 66-Imagem de SEM e análise química (EDS) em 3 pontos do flanco da pastilha de corte Figura 67-Imagem de SEM e análise química (EDS) em 3 pontos do flanco da pastilha de corte de metal duro revestida com bicamada (MCD-NCD) após torneamento da liga Ti-6Al-4V a 110 Figura 68-Delaminação do revestimento de diamante microcristalino (MCD) sobre a pastilha de metal duro revestida com TiAlSiN......90

Figura 72-Imagem de SEM e análise química (EDS) em 3 pontos do flanco da pastilha de corte de metal duro revestida com TiAlSiN-NCD após torneamento da liga Ti-6AI-4V a 110 m/min. 93 Figura 73-Imagem de SEM e análise química (EDS) em 3 pontos do flanco da pastilha de corte de metal duro revestida com NCD-TiAlSiN após torneamento da liga Ti-6AI-4V a 110 m/min. 94 Figura A1- Análise química (EDS) em 3 pontos do flanco da pastilha de corte de metal duro revestida com tipo em 3 pontos do flanco da pastilha de corte de metal duro revestida com NCD-TiAlSiN após torneamento da liga Ti-6AI-4V a 10 m/min. 94 Figura A1- Análise química (EDS) em 3 pontos do flanco da pastilha de corte de metal duro revestida com TiAlSiN após torneamento da liga Ti-6AI-4V a 110 m/min.

Figura A2- Análise química (EDS) em 3 pontos do flanco da pastilha de corte de metal duro revestida com NCD após torneamento da liga Ti-6AI-4V a 110 m/min.

Figura A3- Análise química (EDS) em 3 pontos do flanco da pastilha de corte de metal duro revestida com MCD após torneamento da liga Ti-6AI-4V a 110 m/min.

Figura A4- Análise química (EDS) em 3 pontos do flanco da pastilha de corte de metal duro revestida com bicamada (MCD-NCD) após torneamento da liga Ti-6AI-4V a 110 m/min.

Figura A5- Análise química (EDS) em 3 pontos do flanco da pastilha de corte de metal duro revestida com bicamada de TiAlSiN-NCD após torneamento da liga Ti-6Al-4V a 110 m/min.

Figura A6- Análise química (EDS) em 3 pontos do flanco da pastilha de corte de metal duro revestida com bicamada de NCD-TiAlSiN após torneamento da liga Ti-6Al-4V a 110 m/min.

### ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1-Propriedades do diamante CVD [8].	;
Tabela 2-Comparação entre as técnicas de deposição dcMS e HiPIMS, em termos de parâmetros	;
de deposição20	)
Tabela 3- Parâmetros utilizados para a carburização e deposição dos filmes de diamante	è
microcristalino (MCD) e nanocristalino (NCD)	,

## ABREVIATURAS

### ACRÓNIMOS OU ABREVIATURAS

a <sub>p</sub>	Profundidade de corte
cBN	Nitreto de boro cúbico (cubic Boron Nitride)
CFRP	Polímero reforçado por fibra de carbono (Carbon fiber reinforced polymer)
CVD	Deposição química em fase de vapor (Chemical Vapour Deposition)
dcMS	Magnetron sputtering por corrente continua (direct current Magnetron sputtering)
f	Avanço de corte
HFCVD	Deposição química em fase vapor assistida por filamento quente (Hot Filament
	Chemical Vapour Deposition)
HIP	Prensagem isostática a quente (Hot Isostatic Pressing)
HiPIMS	High-power impulse magnetron sputtering
HPHT	Alta pressão Alta temperatura (High pressure High temperature)
MCD	Diamante microcristalino (Microcrystalline Diamond)
MMR	Taxa de remoção de material
NCD	Diamante nanocristalino (Nanocrystalline Diamond)
NOx	Óxidos de nitrogénio
PCD	Diamante policristalino (Polycrystalline Diamond)
PEG	Polietileno glicol (Polyethylene glycol)
PVD	Deposição física em fase de vapor (Physical Vapour Deposition)
TiAIN	Nitreto de titânio alumínio
TiAlSiN	Nitreto de titânio alumínio silício
TiC	Carboneto de titânio
TiCN	Carbonitreto de titânio
TiN	Nitreto de titânio
UNCD	Diamante ultrananocristalino (Ultrananocrystalline Diamond)
Vc	Velocidade de corte
V <sub>f</sub>	Velocidade de avanço

# **CAPÍTULO 1**

# INTRODUÇÃO

### 1. INTRODUÇÃO

#### 1.1. Enquadramento do tema

Existe atualmente na indústria aeronáutica uma procura por materiais mais leves e com propriedades mecânicas, impulsionada principalmente por fatores melhores económicos e pelo cumprimento de metas ambientais, como as que decorrem do plano estratégico europeu "Flightpath 2050" [1]. Este visa uma ambiciosa redução do impacto ambiental provocado pela indústria da aviação através da redução da emissão de CO<sub>2</sub>, de NOx e de ruído. A introdução de materiais como o CFRP permite uma redução significativa do peso das aeronaves e o aumento da eficiência dos seus diversos componentes, mas acarreta outros problemas como a formação de pares galvânicos com componentes à base de ligas de alumínio, causando a corrosão dos mesmos. Este problema é mitigado através da utilização de outros metais como, por exemplo, as ligas de titânio, devido à formação de uma camada superficial extremamente protetora que permite a junção destas ligas com CFRP sem perigo de corrosão galvânica. Dagui decorre que a redução de peso das aeronaves através do aumento da quantidade de CFRP utilizada nas aeronaves esteja associado também ao aumento da utilização de ligas titânio. Destas, o Ti-6Al-4V (ou Ti64), é uma das ligas mais utilizadas em componentes aeronáuticos como, por exemplo, na estrutura das janelas da cabine do piloto do Boeing 777 [2]. A utilização desta e de outras ligas de titânio tem vindo a ganhar preponderância na estrutura das aeronaves modernas devido a propriedades como a sua baixa densidade, elevada resistência mecânica, especialmente a temperaturas elevadas e elevada resistência à corrosão.

Porém, a utilização destes materiais é exigente do ponto de vista da maquinação, devido às baixa tolerâncias e elevada exigência dos acabamentos na industria aeronáutica [3]. Quando se trata de maquinação de ligas de titânio acrescem ainda outros desafios que devem ser levados em conta aquando do desenvolvimento e/ou seleção de ferramentas de corte: encruamento durante a maquinagem, baixa condutividade térmica e elevada reatividade do titânio.

Atualmente, o metal duro, ou WC-Co, é um dos materiais de eleição para a maquinação de ligas de titânio, sendo que as especificações em termos de tamanho de grão e quantidade de ligante (Co) variam em função da aplicação (torneamento, fresagem, furação, etc) e das condições de maquinação [1]. Para este efeito as ferramentas de metal duro são geralmente utilizadas sem revestimento devido à elevada reatividade do titânio, sendo que há vários autores que demonstraram melhorias significativas na

durabilidade das ferramentas de metal duro através da utilização de revestimentos como o diamante CVD e o nitreto de titânio alumínio e silício (TiAlSiN) [4].

O diamante CVD caracteriza-se pela sua elevada dureza, resistência ao desgaste, condutividade térmica e inércia química, propriedades que são altamente desejáveis na maquinação de Ti-6AI-4V.

O revestimento de TiAlSiN apresenta propriedades como boa resistência à oxidação, boa estabilidade térmica, elevada dureza a altas temperaturas e é indicado para processar materiais difíceis de maquinar, como é o caso de ligas à base de níquel, titânio e aços inoxidáveis austeníticos, com custos de produção mais baixos, melhorias significativas nos parâmetros de maquinação e consideravelmente menor degaste da ferramenta [5].

A deposição de TiAlSiN pela técnica HiPIMS (*High Power Impulse Magnetron Sputtering*) resulta num aumento da sua densidade, estabilidade térmica, resistência à oxidação, assim como dureza e uniformidade, comparativamente com as suas propriedades quando sintetizado por técnicas convencionais de PVD [5].

A utilização destes revestimentos em monocamada ou numa estrutura de bicamadas, alternando entre diamante CVD (nanocristalino ou microcristalino) e TiAlSiN poderá resultar numa conjugação de propriedades desejáveis numa ferramenta de corte, como boa adesão à ferramenta, boa tenacidade, elevada dureza, condutividade e estabilidade térmica, baixo coeficiente de atrito e resistência à oxidação.

Neste sentido, este trabalho foi desenvolvido com o apoio do grupo de investigação em Carbono e Cerâmicos Compósitos do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro (DEMaC), que conta já com uma ampla experiência de cerca de 25 anos no desenvolvimento de revestimentos de diamante CVD.

A empresa PALBIT, S.A, sendo uma referência a nível nacional e internacional no desenvolvimento de ferramentas de metal duro revestidas e não revestidas foi também uma parte colaborante neste trabalho, não só através do fornecimento de ferramentas, mas também através das operações de maquinação e da disponibilização de um reator HiPIMS, necessário à deposição do revestimento de TiAlSiN.

2

#### 1.2. Apresentação da empresa

A PALBIT, S.A é uma empresa situada na Branca, em Albergaria-a-Velha. O seu ramo de atividade distribui-se por três áreas de negócio - Ferramentas de Corte, Ferramentas Anti Desgaste e Ferramentas para Pedreiras.

Fundada em 1916, eis alguns marcos importantes da sua história:

 1916: Assegura a concessão da exploração das minas de galena na região do Palhal, a indústria e comércio de metais e seus derivados;

 1941: A PALBIT é adquirida pelo grupo SAPEC, o que contribuiu para a sua expansão e criação de áreas de negócios, como ferramentas para pedreiras;

 1952: A PALBIT instalou linhas de produção de pós de tungsténio e misturas, a partir de carboneto de tungsténio;

 2003: Forneceram diversas indústrias como a automóvel, aeroespacial, entre outras;

Na área das ferramentas de corte, a PALBIT desenvolve e fabrica para as mais exigentes aplicações, como fresagem, torneamento, furação e ferramentas especiais, de forma atender as principais indústrias como indústria automóvel, moldes, médica, estampagem e indústrias metalúrgicas em geral. As ferramentas anti desgaste são concebidas sobretudo para a indústria química, fabricação de tubos, petróleo e gás, aeronáutica, indústria de papel e instrumentos de alta precisão. Já as ferramentas para o setor da pedra vão desde o metal duro (WC-Co), cerâmicos, PCB ou CBN e são utilizadas em soluções que incluem equipamentos de perfuração, ferramentas para acabamento e ferramentas para corte de pedra.

Este vasto portfólio de ferramentas é comercializado em tudo o mundo. Para além disto, o facto de a empresa ter diversas distinções e certificados ISO, promove o reconhecimento do seu trabalho e atração dos seus produtos.

#### 1.3. Objetivos

O principal objetivo deste trabalho passa pelo desenvolvimento e caracterização de revestimentos de diamante CVD, sobre pastilhas de corte de metal duro não revestidas e revestidas com TiAlSiN, para a maquinação da liga Ti-6Al-4V. A maquinação desta liga é feita maioritariamente por ferramentas de metal duro e apresenta vários obstáculos entre os quais se destacam a sua baixa condutividade térmica e endurecimento durante a maguinação [6]. Deste modo, no sentido de aumentar o desempenho e tempo de vida das ferramentas, torna-se importante a utilização de revestimentos com elevada dureza e resistência mecânica a altas temperaturas, assim como elevada condutividade térmica. Estas propriedades são características de revestimentos como o nitreto de alumínio titânio e silício (TiAlSiN) e do diamante CVD. No caso do diamante CVD, as morfologias de maior relevo são o MCD (Microcrystalline Diamond-Diamante Microcristalino) e o NCD (Nanocrystalline Diamond-Diamante Nanocristalino), sendo que o MCD apresenta maior dureza, enquanto o NCD se caracteriza por maior tenacidade e baixo coeficiente de atrito [8]. A combinação dos revestimentos numa estrutura de bicamadas poderá potenciar ainda mais estas propriedades de interesse, assim como promover uma maior durabilidade das pastilhas de corte através da mitigação da propagação de fraturas entre camadas. A sequência de experiências planeadas para estudo está delineada na Figura 1.



Figura 1-Etapas do trabalho e experiências planeadas.

A otimização do desempenho destes revestimentos para o torneamento da liga Ti-6Al-4V foi efetuada com base na caracterização de propriedades como a sua adesão, rugosidade, microestrutura e composição química.

#### 1.4. Estrutura do Documento

O presente documento está organizado em seis capítulos. O primeiro capítulo pertence à introdução, onde é apresentado um enquadramento ao tema da tese, os objetivos e apresentação da empresa parceira neste trabalho. No capítulo 2 é apresentado a revisão bibliográfica, incluindo temas como: metal duro, revestimentos de diamante CVD, deposição por HFCVD, revestimentos de TiAlSiN, deposição por HiPIMS, e por fim conceitos básicos da operação de torneamento, bem como aspetos relevantes da maquinação da liga Ti-6Al-4V. No capítulo 3 são apresentados os materiais e métodos utilizados, ou seja, as especificações das pastilhas de corte utilizadas, os prétratamentos das pastilhas, os parâmetros e condições utilizadas para deposição do diamante por HFCVD, as técnicas de caracterização utilizadas, condições dos testes adesão por indentação Rockwell C e do torneamento da liga Ti-6Al-4V. O capítulo 4 apresenta os resultados e a respetiva discussão. A discussão dos resultados inicia-se com a caracterização dos substratos, seguido dos pré-tratamentos utilizados. De seguida, procedeu-se à descrição e discussão da deposição dos revestimentos de diamante. Após a deposição dos revestimentos, fez-se uma triagem dos prétratamentos mais adequados, através de testes de adesão por indentação Rockwell C, e ensaios de maquinação preliminares. Selecionados os pré-tratamentos, seguiram-se os ensaios de maquinação onde se avaliou o impacto da utilização de revestimentos monocamada e bicamada de TiAlSiN e diamante, na resistência ao desgaste do flanco das pastilhas de corte.

Por fim, nos capítulos 5 e 6 apresentam-se as principais conclusões do trabalho desenvolvido e propostas de trabalho futuro, respetivamente.

# **CAPÍTULO 2**

## **REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 2.1. Metal Duro (WC-CO)

O metal duro (WC-Co) é um material compósito de matriz metálica, constituído por carboneto de tungsténio (WC) (~70-97% em peso) ligado com cobalto (Co), geralmente presente no metal duro em percentagens que podem variar entre 3 e 30 % em peso [6]. O carboneto de tungsténio (WC) é responsável por conferir a dureza e resistência ao desgaste. O cobalto confere a tenacidade e resistência ao impacto do metal duro. A redução do tamanho de grão do WC promove o aumento da dureza e resistência ao desgaste, enquanto que uma maior percentagem de cobalto promove o aumento da ductilidade e tenacidade da ferramenta. A combinação de elevada dureza e tenacidade fazem do metal duro um material de eleição para aplicações como maquinação contínua do aço, em operações de corte, fresagem, torneamento e furação. Atualmente o metal duro (WC-Co) é produzido através do processo de pulverometalurgia. A Figura 2 ilustra o processo de produção de ferramentas de metal duro da Palbit.



Figura 2-Fluxograma da produção de metal duro na Palbit.

O processamento de ferramentas de metal duro inicia-se com a preparação da mistura de pós. A moagem é feita em meio húmido num moinho de bolas, onde é introduzido o cobalto e carboneto de tungsténio juntamente com um solvente de tolueno. É nesta fase que se adiciona cerca de 1 a 3% de parafina ou PEG, que funciona como lubrificante. A presença deste auxiliará, na etapa de prensagem, na medida em que reduz o atrito entre as partículas da mistura dos pós e as paredes do molde e entre as próprias partículas da mistura de pós. Após o processo de moagem, segue-se a etapa da granulação cujo objetivo é otimizar a fluidez das partículas. Este processo também pode ser efetuado por atomização. A prensagem é realizada com recurso a prensas uniaxiais ou isostáticas em que é aplicada uma força de compactação entre 150 e 200 MPa, promovendo uma compactação que atinge os 50 a 60% da densidade teórica.

No processo de sinterização das peças é utilizado um forno Sinter-HIP (*Hot Isostatic Pressing*) capaz de aplicar uma pressão de tal forma que garante uma densificação na ordem dos 100%. No final obtém-se uma microestrutura homogénea e densa (Figura 3). Após a obtenção da geometria desejada para as ferramentas, podem-se aplicar revestimentos através de técnicas como PVD ou CVD, como por exemplo TiC, TiCN, TiAISiN e TiAIN, cujo objetivo é melhorar o desempenho da ferramenta e a sua durabilidade.



Figura 3-Microestrutura de um grau de metal duro, com o WC a escuro e o ligante de Co a claro.

#### 2.2. Revestimentos de Diamante CVD

O diamante CVD é um material que reúne um leque vasto de propriedades, de onde se destaca a sua elevadíssima dureza e condutividade térmica, assim como pela sua inércia química e baixo coeficiente de expansão térmica, entre outras (Tabela 1) [7,8]. A combinação destas propriedades faz do diamante CVD um material de eleição para aplicações em que se exige elevada dureza, resistência ao desgaste e condutividade térmica, como é o caso das ferramentas de corte.

Tabela 1-Propriedades do diamante CVD [8].

Propriedades	
Dureza Knoop (GPa)	75-100
Módulo de elasticidade (GPa)	1050-1200
Tenacidade à fratura (MPa m <sup>-1/2</sup> )	5,5-8,5
Resistência à tração (GPa)	1,3
Resistência à compressão (GPa)	9
Coeficiente de atrito	0,03
Condutividade térmica (W/mK)	1000-2200
Coeficiente de expansão térmica (K <sup>-1</sup> )	1-2,5×10 <sup>-6</sup>
Coeficiente de Poisson	0,07
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	3,5
Ponto de fusão (ºC)	4000

A síntese de diamante por CVD (*Chemical Vapour Deposition*) remonta a 1952 e foi desenvolvida por Eversole [9]. A técnica consistia na deposição de diamante a partir da fase vapor, envolvendo uma mistura gasosa ativada termicamente num reator a pressões subatmosféricas. Mais tarde viria a surgir a técnica de alta pressão e alta temperatura (HPHT), inicialmente comercializada pela General Electric e desenvolvida por Bundy et al. (1955) [9].

O diamante é um alótropo do carbono e a sua estrutura tetragonal consiste numa rede tridimensional covalente, na qual cada de átomo de carbono possui uma coordenação tetraédrica, formando ligações fortes com os átomos a partir das quatro orbitais atómicas sp<sup>3</sup>, de onde resulta uma energia de ligação de 711 kJ.mol<sup>-1</sup> [7]. Do ponto de vista

termodinâmico, a conversão do diamante em grafite é caracterizada por um valor negativo de  $\Delta G^{\circ}$  ( $C_{diamante} \rightarrow C_{grafite}$ ,  $\Delta G^{\circ}$ = -2895 kJ.mol<sup>-1</sup>, a 25°C e 1 atm) o que indica que o diamante é uma estrutura metastável nas condições de pressão e temperatura ambiente.

Apesar disto, a síntese do diamante pela técnica de CVD ocorre numa janela restrita, dentro da região de estabilidade da grafite (Figura 4). Segundo Angus et al., a presença adicional de hidrogénio durante o processo de deposição, elimina 99,90% de grafite e apenas 0,22 % de diamante, favorecendo preferencialmente o crescimento de diamante [7].



Figura 4-Estabilidade do carbono elementar e condições de síntese (adaptado da referência [7]).

#### 2.2.1. Síntese de diamante por HFCVD

O método de deposição química a partir de fase de vapor (CVD) consiste, como o próprio nome indica, na deposição de material a partir de um gás ou mistura de gases. As técnicas de deposição química a partir de fase de vapor (CVD) distinguem-se principalmente pela forma como as moléculas precursoras em fase gasosa são ativadas, podendo esta ativação ser assistida por chama (FCVD), micro-ondas (MWCVD) ou filamento quente (HFCVD) [7].Neste trabalho, os revestimentos de diamante serão sintetizados por HFCVD (Figura 5).

A técnica HFCVD foi desenvolvida inicialmente por Matsumoto e seus colaboradores em 1982 [10], e caracteriza-se pela sua versatilidade em termos de geometria e área de

deposição, apresentando taxas de crescimento de aproximadamente 1-10 µm/h, dependendo dos parâmetros utilizados [11]. Esta técnica também é vantajosa economicamente, o que levou à sua adoção ao nível industrial.

O crescimento de filmes de diamante por CVD inicia-se pela seleção e preparação do substrato. Substratos como o silício, o nitreto de silício e alguns metais formadores de carbonetos como por exemplo o tungsténio, estão entre os substratos mais usados. Além das suas propriedades intrínsecas, o principal critério de seleção dos substratos prende-se com a compatibilidade com as condições de deposição (temperatura >700°C e atmosfera redutora). Por forma a assegurar uma elevada densidade de nucleação, é importante que os substratos sejam sujeitos a um pré-tratamento, que consiste essencialmente na riscagem (ou semeadura) da superfície com pó de diamante. Esta preparação dá origem a pontos de nucleação preferenciais, acelerando a fase de incubação dos cristais de diamante. A riscagem (ou semeadura) pode ser efetuada de várias formas, de entre as quais se destacam a semeadura por processos mecânicos ou a semeadura ultrassónica numa suspensão de diamante [12].





Figura 5-Esquema ilustrativo de um reator de HFCVD.
A nucleação está diretamente relacionada com a preparação dos substratos e é uma fase importante no crescimento dos filmes pois pode influenciar em grande medida algumas características dos filmes tais como, a morfologia e a homogeneidade. No entanto, é na determinação das características da interface que o impacto da nucleação se faz sentir de forma mais acentuada, tendo um papel preponderante na adesão dos filmes de diamante ao substrato.

O processo de crescimento dos filmes por HFCVD inicia-se quando uma mistura de gases é introduzida no interior do reator a uma pressão subatmosférica, geralmente entre 10 a 200 mbar [11]. A mistura de gases é constituída normalmente por hidrogénio molecular ( $H_2$ ) e pequenas percentagens de hidrocarbonetos, como o metano ( $CH_4$ ) ou ( $C_2H_2$ ), sendo que a utilização do Árgon também é frequente, especialmente para a obtenção de diamante nanocristalino. A ativação dos gases é feita por um filamento de tungsténio (W) a uma temperatura que oscila normalmente entre os 1900 e os 2600 °C. É nesta etapa que ocorre a formação de espécies percursoras, com a dissociação do hidrogénio molecular ( $H_2$ ) em hidrogénio atómico (•H) e a dissociação das espécies dos hidrocarbonetos formando radicais como o metilo (•CH<sub>3</sub>) e metileno (•CH<sub>2</sub>), responsáveis pela formação do filme de diamante [10]. Posteriormente, os radicais ativos reagem com o substrato e originam o crescimento do filme de diamante por mecanismos de adsorção, absorção e recombinação na superfície [7]. Na Figura 6 está ilustrado o mecanismo de ativação e crescimento de diamante por HFCVD.



Figura 6- Representação ilustrativa do método de ativação e deposição da técnica HFCVD (adaptado da referência [7]).

Após ativação pelos filamentos, o hidrogénio desempenha várias funções de relevo para o crescimento do diamante. Uma delas é a remoção preferencial de fases grafíticas, em relação à estrutura sp<sup>3</sup> característica do diamante [7]. O hidrogénio tem também um papel preponderante no mecanismo de crescimento dos cristais de diamante. Como se pode verificar pela Figura 7, inicialmente ocorre a reação de abstração do hidrogénio (I), em que por ação do hidrogénio atómico se originam locais ativos de crescimento, que ficam disponíveis para receber novos radicais metilo (•CH<sub>3</sub>) provenientes da fase gasosa (II-VI), formando por fim uma estrutura de átomos de carbono com hibridização sp<sup>3</sup> (VII).



Figura 7-Mecanismo de crescimento dos filmes de diamante pelo método CVD, em atmosferas ricas em hidrogénio (adaptado da referência [10]).

#### 2.2.2. Parâmetros do processo e morfologia dos filmes de diamante

A morfologia dos filmes de diamante pode ser regulada através do ajuste paramétrico de variáveis como a pressão ou a temperatura do substrato. As implicações destas variáveis na morfologia evidenciam-se não só no tamanho, geometria e distribuição dos grãos de diamante, como também na qualidade cristalina do filme que se revela sobretudo na proporção entre fases sp<sup>3</sup> e sp<sup>2</sup>. O ajuste paramétrico influencia ainda a taxa de crescimento dos filmes de diamante assim como as tensões residuais presentes nos mesmos. Considerando o crescimento por HFCVD, verifica-se que o aumento da temperatura, quer do substrato quer do filamento tendem a aumentar a taxa de deposição dos filmes assim como o seu tamanho de grão [13]. A pressão do sistema apresenta uma tendência contrária, verificando-se que o seu aumento conduz a uma

diminuição do tamanho de grão (Figura 8). Relativamente à concentração de metano, o seu aumento pode conduzir a maiores taxas de crescimento. Porém, um maior conteúdo de metano na mistura de gases pode conduzir também a uma diminuição da qualidade cristalina do filme [13]. Apesar destas tendências terem sido observadas por vários autores, é necessário ter em conta que o crescimento de filmes de diamante é amplamente influenciado pela geometria de cada reator CVD, assim como pela composição, geometria e posicionamento dos substratos utilizados [14].

#### Temperatura do Substrato



Figura 8-Influência da temperatura do substrato e pressão do reator no tamanho de grão dos filmes (adaptado da referência [13]).

De um modo geral, a nomenclatura das diversas morfologias que se podem obter é atribuída consoante a granulometria do filme. Quando esta é > 1 µm falamos de diamante microcristalino (MCD – *Microcrystalline Diamond*). Além do tamanho de grão, os filmes de diamante microcristalino (MCD) são caracterizados pela sua estrutura colunar de cristais grosseiros e facetados, apresentando superfície mais rugosa que as restantes morfologias (Figura 9). De 0,1 µm a 1 µm temos o diamante submicrocristalino cuja estrutura pode ou não ser colunar, caracterizando-se por uma maior densidade de fronteiras de grão. Este tipo de microestrutura torna-se vantajoso quando se pretende baixa rugosidade mantendo uma razão de fases sp<sup>3</sup>/sp<sup>2</sup> elevada. Abaixo dos 100 nm utiliza-se a designação de diamante nanocristalino (NCD – *Nanocrystalline Diamond*), e finalmente de ultrananocristalino (UNCD – *Ultrananocrystalline Diamond*) quando o tamanho médio de grão é inferior a 5 nm [15]. Tantos os filmes NCD e UNCD

contêm uma fração significativa de átomos de carbono ligados por hibridização sp<sup>2</sup> nas fronteiras de grão. Em comparação com os filmes de MCD, estes possuem menor dureza, mas maior tenacidade, devido à presença de fases grafíticas e transpoliacetileno, caracterizadas pela hibridização sp<sup>2</sup>. Além disto, os filmes NCD e UNCD apresentam uma superfície pouco rugosa e com baixo coeficiente de atrito, motivo pelo qual se têm sido estudados e utilizados com sucesso em diversas aplicações tribológicas [16,17].



Figura 9-Microestruturas de filmes de diamante microcristalino (A) e nanocristalino (B).

#### 2.2.3. Revestimentos de diamante aplicados a ferramentas de metal duro

A utilização industrial de revestimentos de diamante CVD remonta ao início da década de 90 [18]. A sua aplicação sobre o metal duro permite combinar a extrema dureza do diamante, baixo coeficiente de atrito e boa condução térmica, com a elevada dureza e resistência mecânica do metal duro (WC-Co), dando origem a ferramentas com propriedades melhoradas.

No entanto, o revestimento de diamante sobre metal duro apresenta vários desafios. Um dos principais problemas prende-se com o próprio crescimento dos filmes, devido à utilização de cobalto como fase ligante no metal duro. Durante o processo de crescimento por CVD o carbono difunde-se no cobalto, dada a sua elevada solubilidade, reprecipitando sob a forma de grafite, o que é prejudicial ao crescimento e adesão do filme de diamante [19]. O cobalto reduz ainda a densidade de nucleação, promovendo o aparecimento de vazios interfaciais, que podem atuar como pontos de propagação de microfissuras. Desta forma, o sucesso de obtenção de boa adesão e alta densidade de nucleação do diamante, depende da capacidade de supressão da interação entre o cobalto e o carbono, que se consegue através de pré-tratamentos químicos, como é o caso do reagente de Murakami (10g de  $K_3$ (Fe (CN)<sub>6</sub>) + 10 g de NaOH para 100 ml de água destilada), cuja função é atacar os grãos de WC da estrutura, promovendo a

formação de uma superfície rugosa e exposição do cobalto, facilitando a sua remoção a partir do reagente de Caro (80 ml de  $H_2O_2 + 6$  ml  $H_2SO_4$ , razão 14:1) [20]. No ataque com a solução de Caro, é necessário controlar a profundidade e uniformidade do ataque, pois uma remoção excessiva de cobalto leva à perda de tenacidade na superfície do substrato, fragilizando o material [12].

As tensões residuais são também causadoras da baixa adesão entre o diamante e o substrato de metal duro. As possíveis origens destas tensões residuais incluem as de origem térmica, denominadas de extrínsecas, e as intrínsecas. As tensões de origem térmica (extrínsecas) são formadas durante a fase de arrefecimento da deposição e geradas devido à diferença de coeficientes de expansão térmica entre o filme de diamante (~1-2,5×10<sup>-6</sup> °C<sup>-1</sup>) e o substrato de WC-Co (~5×10<sup>-6</sup> °C<sup>-1</sup>). As tensões intrínsecas são geradas a partir da presença de impurezas, microfissuras, presença de grafite, coalescência dos grãos durante o estágio de nucleação, e diferentes parâmetros de rede do material do substrato e o diamante, que distorcem a rede cristalográfica.

Embora os revestimentos de diamante se caracterizem, de um modo geral, pela sua elevada dureza e resistência ao desgaste, existem problemas específicos a cada tipo de morfologia que podem comprometer o seu desempenho em operações de maquinação. Assim, a rugosidade típica dos revestimentos de MCD causada pela topografia pontiaguda dos cristais, promove um aumento do coeficiente de atrito entre a ferramenta e a peça a maquinar. Esta resistência provoca um aumento das forças de corte, podendo provocar a delaminação do revestimento. Em resultado, o tempo de vida das ferramentas é encurtado e reduz-se a sua precisão em operações de maquinação. Por seu lado, os revestimentos NCD apresentam uma maior fração de fases sp<sup>2</sup>, o que implica uma menor dureza, menor resistência ao desgaste e menor adesão aos substratos de metal duro. Contudo, caracterizam-se também por uma superfície significativamente menos rugosa e com baixo coeficiente de atrito. A densidade de fronteiras de grão destes filmes é também consideravelmente superior aos dos filmes de MCD, o que resulta numa maior resistência à propagação de fissuras [21].

Deste modo, a combinação destes dois tipos de morfologia numa estrutura multicamadas resulta na supressão das suas fragilidades individuais, permitindo a combinação entre elevada resistência ao desgaste e baixo coeficiente de atrito, assim como resistência mecânica e adesão melhoradas (Figura 10).



Figura 10-Deposição em múltiplas camadas de diamante microcristalino (MCD) e diamante nanocristalino (NCD) (adaptado da referência [25]).

O desempenho destes revestimentos de diamante em múltiplas camadas com diferentes tamanhos de grão, como é o caso do NCD e MCD, foi demonstrado durante o torneamento da liga AlSi20, onde foi provado um aumento da vida útil da ferramenta de metal duro em cerca de catorze vezes superior em comparação com ferramentas não revestidas [1]. Shabani et al., utilizaram pastilhas de SixNy revestidas com diamante multicamada NCD/MCD para a maquinação a seco de um compósito de Al6061/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (15% vol.) Observou-se que o desgaste do flanco da ferramenta ocorre camada a camada, o que permitiu prolongar significativamente a durabilidade da ferramenta, comparativamente com revestimentos de diamante monocamada. Verificou-se também que o substrato não foi atingido ao fim de 2000 m de corte [22].

#### 2.3. Revestimentos de TiAlSiN

A incorporação de AI, na estrutura cúbica de fases centradas do TiN, desenvolve a formação de uma estrutura cúbica metastável (TiAIN), com dureza, estabilidade térmica, resistência mecânica e resistência à oxidação superior em comparação com os revestimentos tradicionais como o TiN [23]. As propriedades deste revestimento variam consoante a razão AI/Ti, assim como a sua designação. Assim a designação AITiN é geralmente utilizada para uma relação de 70/30 entre AI e Ti, enquanto no caso do TiAIN se verifica uma razão mais próxima de 50/50.

Os revestimentos de TiAIN caracterizam-se pela sua elevada dureza a altas temperaturas, proporcionando uma elevada resistência ao desgaste durante a maquinação. Esta propriedade deriva do endurecimento por precipitação deste material. Quando exposto a temperaturas elevadas o TiAIN decompõe-se em AIN cúbico e em TiN nanoestruturados e distribuídos de forma homogénea, criando uma barreira à propagação de deslocações [23]. Para além disto, estes revestimentos apresentam boa estabilidade térmica e excelente resistência à oxidação, até 800°C [23–27].

A adição de Si a esta estrutura promove a formação de um nanocompósito que combina elevada dureza e tenacidade através da formação de uma fase amorfa de Si<sub>x</sub>N<sub>y</sub> em torno de nanocristais de TiAIN. As principais funções desta fase de Si<sub>x</sub>N<sub>y</sub> são as de promover o refinamento do TiAIN e criar uma barreira à difusão do oxigénio. Daqui resulta que os revestimentos de TiAISiN apresentam um aumento da dureza, resistência à oxidação a altas temperaturas e resistência ao desgaste [28]. Porém estas propriedades estão diretamente relacionadas com a quantidade de Si presente no filme, que se deve situar entre 6-10 %. Com efeito, Yu e seus colaboradores demonstraram que um conteúdo de Si superior a 10% é prejudicial à tenacidade e adesão dos filmes de TiAISiN [29].

Os mecanismos de resistência à oxidação do TiAlSiN foram investigados por vários autores [30,31]. Venneamann et.al. relataram a formação de uma camada densa de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à superfície durante a oxidação a alta temperatura, atuando como uma barreira contra a difusão interna do oxigénio [30]. Os autores demonstraram ainda que a fase de Si<sub>x</sub>N<sub>y</sub> impede a difusão do oxigénio ao longo das fronteiras de grão, bem como a difusão de elementos metálicos, a partir da formação de uma camada de SiO<sub>2</sub> [30].

O revestimento de TiAlSiN é normalmente depositado por técnicas de PVD (*Physical Vapor Deposition*) convencionais, como por exemplo o *magnetron sputtering* e evaporação por arco catódico. A deposição por *magnetron sputtering* apresenta vantagens como grande controlo da espessura, uniformidade e qualidade, estrutura e propriedades dos filmes a temperaturas relativamente baixas. Além disto, materiais com ponto de fusão muito altos são facilmente pulverizados, o que nos processos de evaporação se torna difícil [32].

No entanto, a utilização desta técnica promove a formação de uma estrutura colunar, caracterizada por baixa tenacidade, o que limita o seu uso [25]. Outras desvantagens como a baixa taxa de ionização e adesão, despertaram o interesse por desenvolver novas técnicas de PVD, de onde surgiu recentemente a técnica *High-Power Impulse Magnetron Sputtering* (HiPIMS).

#### 2.3.1. High-Power Impulse Magnetron Sputtering

A técnica de *sputtering* é um método de deposição física a partir de fase de vapor (PVD) que integra várias técnicas, distinguindo-se principalmente pela forma como os átomos ou moléculas são removidas do material alvo. Elas são: *sputtering* por corrente continua (DC), *sputtering* por radiofrequência (RF), *sputtering* reativo e *magnetron sputtering*. A técnica de dcMS é uma técnica de *magnetron sputtering* que utiliza uma fonte de corrente contínua para a geração de um plasma. Um gás inerte (árgon) é introduzido no interior da câmara e de seguida é aplicado um potencial elétrico entre o material alvo (cátodo) e o substrato. A aplicação do potencial elétrico causa a aceleração de eletrões livres, que ao colidirem com o árgon causam a sua ionização (Ar<sup>+</sup>). Estes iões, gerados no plasma, são acelerados contra o material alvo (cátodo) com uma energia suficientemente alta capaz de ejetar átomos e moléculas do material do alvo [33]. Devido ao bombardeamento de iões contra o alvo, eletrões secundários são emitidos e acelerados para longe da superfície do mesmo (Figura 11). Estes eletrões desempenham um papel importante na manutenção do plasma [34].



Figura 11-Demonstração esquemática do processo de sputtering (adaptado da referência [33]).

A utilização de um magnetrão junto ao alvo, cria um campo magnético capaz de capturar os eletrões livres junto deste, favorecendo um aumento da densidade de plasma e consequentemente a probabilidade de ionização de átomos ou moléculas provenientes do material do alvo. No entanto, a partir da técnica de dcMS, a fração de átomos ionizados provindos do alvo é baixa, geralmente inferior a 5% [34]. A taxa de ionização do material removido do alvo é importante pois a microestrutura dos filmes obtidos resulta em larga medida da abundância de iões e da sua distribuição energética [35]. No sentido de aumentar a taxa de ionização dos átomos removidos do alvo, é necessária uma alta densidade de plasma, que se consegue a partir da aplicação de

uma alta tensão sobre o alvo. Contudo, a aplicação de uma alta tensão pode provocar o sobreaquecimento do mesmo e eventualmente a sua fusão, pelo que existe um limite superior para a tensão aplicada [34]. A solução para este problema conseguiu-se a partir da adição de uma fonte de energia pulsada à configuração de um sistema dcMS, dando origem à técnica de *High-Power Impulse Magnetron Sputtering* (HiPIMS), introduzida por Kouznetsov et al. em 1999 (Figura 12) [36–38].



Figura 12-Esquema ilustrativo da técnica de dcMS(A) e da técnica de HiPIMS(B) (adaptado da referência [39]).

O HiPIMS opera a altas potências de forma a obter uma alta densidade de plasma. Esta técnica tem como característica principal a aplicação de uma elevada potência sob a forma de impulsos em curtos espaços de tempo, na ordem de 100 µs, com baixo ciclo de trabalho (<10%) e baixa frequência (<10 kHz), resultando num pico de densidade de potência alvo na ordem de vários kW/cm<sup>2</sup> (Figura 13, Tabela 2) [36,37,40,41].



Densidade de potência de pico  $(kW/cm^2)$ 

Figura 13-Densidade de potência de pico em função do ciclo de trabalho de diferentes técnicas de magnetron sputtering (adaptado da referencia [40]).

Parâmetro	dcMS	HiPIMS		
Densidade de potência do pico	> 50 W cm <sup>-2</sup>	1-10 kW cm <sup>-2</sup>		
Densidade média de potência	1-10 W cm <sup>-2</sup>	1-10 W cm <sup>-2</sup>		
Densidade de corrente do pico	4-60 mA cm <sup>-2</sup>	1-10 A cm <sup>-2</sup>		
Densidade do pico de eletrões	10 <sup>14</sup> -10 <sup>16</sup> m <sup>-3</sup>	10 <sup>18</sup> -10 <sup>19</sup> m <sup>-3</sup>		
Energia dos eletrões	1,5-4,5 eV	1-5 eV		
Frequência de pulso	10-245 kHz	10-1000 Hz		
Tensão	300-700 V	500-1000 V		
Taxa de deposição	3,6-30 µm/h	2-4 µm/h		

Tabela 2-Comparação entre as técnicas de deposição dcMS e HiPIMS, em termos de parâmetros de deposição.

Na fonte de HiPIMS (Figura 14), os condensadores são carregados por um gerador de corrente DC, onde a tensão de carga pode variar entre centenas de V até vários kV [40], libertando a energia acumulada sob a forma de pulsos, com comprimentos e frequências definidas por meio de transístores, localizados entre o alvo e os condensadores.

A partir da aplicação de impulsos de elevada potência é possível obter densidades de plasma muito altas, superior a 10<sup>18</sup> m<sup>-3</sup>, promovendo uma taxa de ionização dos átomos do material do alvo que varia geralmente entre os 50 e os 90%. Esta é uma das principais vantagens desta técnica, uma vez que permite a deposição de filmes com uma melhoria significativa de propriedades como a adesão ao substrato, densidade, dureza, resistência à oxidação e baixas tensões internas.



Figura 14-Esquema do princípio básico de funcionamento da fonte de HiPIMS (adaptado da referência [42]).

De um modo geral os revestimentos depositados por HiPIMS apresentam um aumento da sua densidade, adesão, dureza, resistência à oxidação, bem como a diminuição da sua rugosidade superficial, o que promove uma melhoria no desempenho das ferramentas de metal duro (WC-Co) e da sua durabilidade. Li et al. demonstraram que a partir da técnica de HiPIMS a direção, o fluxo e energia com que os átomos ionizados do material do alvo atingem o substrato podem ser controlados a partir da variação do potencial elétrico aplicado. Este controlo permite adaptar as fases presentes, a microestrutura e a orientação de crescimento do revestimento, favorecendo o melhoramento do desempenho e durabilidade das ferramentas [34]. Na referência [43], os autores efetuaram a comparação de filmes de AISiN depositados por HiPIMS e por dcMS. Devido à maior taxa de ionização, os revestimentos de HiPIMS caracterizam-se por serem mais densos, homogéneos e com maior dureza (22 GPa vs 17 GPa), sendo que o aumento da dureza foi alcançado sem o incremento de tensões residuais.

Apesar de apresentar vantagens evidentes, relativamente ao processo de dcMS e a outros processos de *sputtering*, o processo de HiPIMS apresenta limitações, entre as quais se destaca a taxa de deposição tendencialmente inferior à que se obtém por dcMS (tipicamente entre 25 a 35% da taxa de deposição obtida por dcMS), para parâmetros de processo iguais e comparáveis [34]. Isto pode estar associado a diversos fenómenos, entre eles uma baixa eficiência associada às altas tensões utilizadas, ou o "*back-attraction*" que consiste no retorno do material ionizado de volta ao alvo, devido à sua energia cinética ser insuficiente para vencer a influência do potencial negativo [40]. Outra explicação possível é a baixa condutividade elétrica na região de descarga, ou seja, entre o alvo e substrato [34].

#### 2.3.2. Revestimentos de TiAlSiN depositados por HiPIMS aplicados a ferramentas de metal duro

Na literatura são ainda escassos os trabalhos relacionados com o desenvolvimento de revestimentos de TiAlSiN por HiPIMS e a sua aplicação em operações de corte. No entanto, já vários autores demonstraram as vantagens da deposição de filmes através da técnica de HiPIMS sobre técnicas mais comuns como dcMS, assim como o desenvolvimento de revestimentos de TiAlSiN para ferramentas utilizadas a altas temperaturas. Lewin Erkens et al. demonstraram que a deposição de TiAlN com alto teor de Al (67%) sobre pastilhas de metal duro a partir da técnica de HiPIMS, permitiu aumentar o tempo de vida das ferramentas em 300% para velocidades de corte de 60 m/min, em comparação com TiAIN depositado por técnicas de sputtering não pulsadas [44]. E. Uhlmann et al. utilizaram pastilhas de corte revestidas por TiAIN por HiPIMS e

dcMS para a maquinagem do aço X40CrMoV5-1 e do aço X210CrW12. Observou-se que os revestimentos depositados por HiPIMS exibiram uma melhoria na resistência ao desgaste e adesão, comparativamente aos revestimentos depositados por dcMS [45]. Li et al. estudaram o efeito da deposição de TiAlSiN por HiPIMS com duas durezas distintas numa estrutura de multicamadas sobre pastilhas de metal duro. Na maquinação de Inconel 718, os autores verificaram um aumento da tenacidade do revestimento com o aumento do número de camadas devido à interrupção da propagação de fraturas. Além de apresentar maior dureza e adesão, o revestimento de oito camadas apresentou uma durabilidade de 150 minutos, superior aos de quatro e duas camadas cujo tempo de corte foi de cerca de 60 e 40 minutos, respetivamente [46]. Liu et al. compararam revestimentos de AITiN e TiAlSiN sobre fresas de metal duro, para a maquinação de Ti-6AI-4V, demonstrando que para velocidades de corte de 150 m/min e 200 m/min, o revestimento nanocompósito de TiAlSiN permitiu um aumento da durabilidade da ferramenta em 32 % e 66 %, respetivamente [47].

## 2.4. Bicamada de diamante e TiAlSiN como revestimento para ferramentas de corte de metal duro

A deposição de bicamadas ou até mesmo multicamadas, tem sido cada vez mais utilizada em ferramentas de corte, por forma a dar resposta às exigências de maquinação atuais [21]. A combinação de propriedades como elevada dureza, resistência à oxidação, boa condutividade térmica e boa adesão ao substrato, é possível a partir da deposição sequencial de diferentes materiais, tirando partido da sinergia entre as suas propriedades. A utilização de materiais com o diamante microcristalino (MCD) ou o diamante nanocristalino (NCD), e o nitreto de titânio alumínio e silício (TiAlSiN), permite de uma forma estratégica, o desenvolvimento de uma estrutura de bicamadas (Figura 15) capaz de suprimir as fragilidades individuais destes materiais, e potenciar as propriedades desejáveis para uma ferramenta.



Figura 15- Revestimento Bicamada de TiAlSiN- Diamante nanocristalino (NCD) ou diamante microcristalino (MCD) / Diamante nanocristalino (NCD) ou diamante microcristalino (MCD)-TiAlSiN.

Nas operações de maquinação a temperaturas elevadas é importante assegurar o controlo da temperatura especialmente na zona de contacto entre a peça e a ferramenta. Além da utilização de fluídos de refrigeração, este controlo é possível através da própria estrutura da ferramenta e do seu revestimento. Uma das estratégias passa pela utilização de revestimentos com baixa condutividade térmica, como é o caso do TiAISiN (2,8 a 4,3 W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>) criando uma barreira ao transporte de calor para o substrato. Desta

forma promove-se um maior escoamento de calor através da apara, procurando evitar a deformação plástica da ferramenta [29,48].

Por outro lado, a utilização de revestimentos com elevada condutividade térmica, como é o caso do diamante (1000-2200 W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>) evita a formação de gradientes de temperaturas elevados, permitindo uma dissipação mais homogénea do calor gerado durante a maquinação, através da ferramenta e do seu suporte [30]. Deste modo a utilização de filmes monocamada de diamante e de TiAlSiN, assim como a sua combinação em revestimentos bicamada confere às ferramentas de metal duro características distintas. Devido à sua baixa rugosidade o diamante nanocristalino (NCD) permite maquinar com menor atrito e consequentemente menores forças de corte. A sua boa tenacidade possibilita uma melhor resistência ao primeiro impacto entre a ferramenta e a peça a maguinar, bem como a absorção de vibrações mecânicas ao longo do processo de maguinação [49]. Por seu lado, o diamante microcristalino (MCD), embora apresente menor tenacidade, caracteriza-se por uma dureza, resistência ao desgaste e condutividade térmica mais elevadas [49]. O TiAlSiN possui uma melhor adesão ao metal duro, quando comparado com o diamante, assim como resistência à oxidação e tenacidade superiores. Quando combinados em configurações bicamada, estes revestimentos possibilitam uma sinergia de propriedades térmicas e mecânicas, conforme esquematizado na Figura 15. No caso dos revestimentos MCD/NCD e NCD/MCD antecipa-se um elevado escoamento lateral do calor proveniente da aresta de corte, em particular com o MCD na camada externa. No caso do NCD na camada mais externa antecipa-se um menor coeficiente de atrito. A combinação entre diamante e TiAlSiN possibilita revestimentos em que o calor é simultaneamente escoado para as aparas e ao longo do revestimento evitando o sobreaquecimento e consequentemente desgaste prematuro da aresta de corte [48]. A utilização do TiAlSiN na camada externa permite usufruir da sua resistência à oxidação a elevadas temperaturas, que é superior à do diamante, bem como da sua baixa condutividade térmica, favorecendo assim a transferência de calor para as aparas. Quando disposto entre o metal duro e o diamante, o TiAlSiN poderá possibilitar uma melhor adesão devido ao silício presente na sua composição, cuja a compatibilidade química e térmica com o diamante são elevadas [50]. Já a utilização do diamante como camada mais próxima do substrato, permite combinar a sua extrema dureza e resistência ao desgaste.

#### 2.5. Maquinação

#### 2.5.1. Torneamento

As pastilhas de corte são utilizadas em operações de maquinação tais como: torneamento, fresagem e em alguns casos furação. A grande utilização destes processos deve-se à diversidade de geometrias que podem ser obtidas, à elevada precisão dimensional, acabamento superficial, e ao facto de não haver alterações significativas nas propriedades do material [51].

O torneamento consiste na obtenção de superfícies de revolução por arranque de material sobre a forma de apara, através da combinação entre três movimentos: o movimento de corte, que é o movimento rotacional da peça; o movimento de avanço, onde a ferramenta se desloca ao longo da superfície da peça; e o movimento de penetração, onde o movimento da pastilha de corte determina a profundidade de corte, como expresso na Figura 16 [52].



Figura 16-Operação de torneamento lateral externo e principais parâmetros do processo (adaptado da referência [51]).

No torneamento existem quatro operações básicas: torneamento paralelo, facear, perfilar e cortar (Figura 17). Diferem-se pela direção do movimento de avanço em relação ao eixo de rotação e forma da ferramenta. No torneamento paralelo (também conhecido como torneamento longitudinal), a direção de avanço é paralela ao eixo de rotação. Nas operações de facear e corte, o avanço é perpendicular ao eixo de rotação. Na operação de perfilar, o avanço é realizado segundo um ângulo específico em relação ao eixo de rotação [52].



Figura 17- Operações básicas no torneamento (adaptado da referência [52]).

A velocidade de corte ( $v_c$ ), avanço de corte (f) e profundidade de corte ( $a_p$ ) são alguns dos principais parâmetros medidos e ajustados durante o processo de torneamento (Figura 16). A velocidade de corte ( $v_c$ ) é definida como a taxa (ou velocidade) na qual a superfície não cortada da peça de trabalho passa pela aresta de corte da ferramenta, expressa em unidades de medida métrica (sistema SI) como (m/min). É calculada a partir da Equação (1):

$$v_{c} = \frac{\pi \times D \times n}{1000}$$
(1)

onde:  $v_c$  = velocidade de corte (m/min);

D = diâmetro da peça de trabalho (mm);

n = número de revoluções por minuto (rpm).

A velocidade de corte (v<sub>c</sub>) é selecionada consoante o design e material da ferramenta de corte, material da peça de trabalho e condições de arrefecimento [52].

O avanço de corte (f) é a distância percorrida pela ferramenta em direção axial à peça de trabalho (ou de revolução), expresso em (mm/rev). A velocidade (ou taxa) de avanço de corte (v<sub>f</sub>) é a velocidade com que a ferramenta avança sobre a peça de trabalho, expressa em (mm/min). É calculada a partir da Equação (2):

$$v_f = f \times n$$
 (2)

onde:  $v_f$ =velocidade de avanço (mm/min);

f = avanço de corte (mm/rev);

n = número de revoluções por minuto (rpm).

A profundidade de corte (a<sub>p</sub>) dá-nos a espessura de material (mm) que é removido da peça de trabalho. Pode ser calculada a partir da Equação (3):

$$a_p = \frac{D - D1}{2} \tag{3}$$

onde:  $a_p$  = profundidade de corte (mm);

D = diâmetro da peça de trabalho (mm);

D1 = diâmetro da superfície de peça de trabalho maquinada, expresso

na figura 18.



Figura 18-Ilustração dos componentes de torneamento (adaptado da referência [52]).

A taxa de remoção de material, conhecida como MRR, expresso em (mm<sup>3</sup>/min) é calculada a partir da Equação (4):

$$MMR = 1000 \times f \times v_c \times a_p \tag{4}$$

onde: MMR = taxa de remoção de material (mm<sup>3</sup>/min); f = avanço de corte (mm/rev);  $v_c$  = velocidade de corte (m/min);

 $a_p = profundidade de corte (mm).$ 

Para aumentar a taxa de remoção (MMR), como a Equação (4) indica, é necessário aumentar a velocidade de corte, avanço e profundidade de corte, sob determinadas restrições ao nível da vida útil da ferramenta, acabamento superficial, precisão dimensional, potência e eficiência da maquinação [52].

#### 2.5.2. Vida útil das pastilhas de corte

A vida útil das pastilhas de corte pode ser definida como o tempo de trabalho até que as mesmas percam as suas capacidades de corte e sejam substituídas. Também pode ser expresso pelo número de peças produzidas, comprimento de varão maquinado ou volume de material removido [53]. Existem diversos motivos pelo qual uma pastilha deixa de ser funcional ou útil. O caso mais simples é a falha catastrófica, ou seja, por exemplo, a rutura da aresta. Existem, porém, outros tantos fatores que podem determinar a substituição da pastilha:

 - quando o desgaste do flanco for suficientemente alto para impedir a fabricação de peças extremamente precisas e com bom acabamento superficial;

 quando a taxa de desgaste é alta e, como consequência, a temperatura na aresta excede a temperatura limite da pastilha;

- quando ocorrer o incorreto aperto do parafuso que fixa a pastilha ao suporte, favorece o aumento de vibrações e, consequentemente o desgaste prematuro ou fratura da pastilha;

 - quando não é feita a devida limpeza do suporte da pastilha, a presença de aparas e resíduos de processos anteriores poderá impedir o aperto adequado da pastilha contra o suporte, favorecendo o aumento de vibrações durante o torneamento e, consequentemente desgaste prematuro ou fratura da pastilha;  - quando o desgaste da pastilha se torna elevado, as forças de corte aumentam drasticamente e tornam o processo instável pela presença de vibrações.

 - quando o desgaste da pastilha é elevado, é possível detetar a alteração sonora característica do processo de corte;

O degaste das pastilhas de corte e posterior substituição é influenciado também por parâmetros de corte como: velocidade de corte, avanço e profundidade de corte; e por fatores geométricos das pastilhas, como o ângulo da ponta de corte.

Dentro dos parâmetros de cortes, a velocidade de corte é o parâmetro que mais influencia a progressão do desgaste, seguido pelo avanço e profundidade de corte. A título de exemplo, a diminuição da vida útil causada por um aumento de 10% na velocidade de corte é superior à causada por um aumento do avanço da mesma proporção. Isto ocorre porque, velocidades de corte altas geram maiores quantidades de calor sem um aumento da área da pastilha. Por outro lado, o aumento do avanço induz um aumento do calor gerado, mas também da área que o recebe.

A geometria da pastilha deve ser selecionada consoante o tipo de operação: desbaste, desbaste leve e acabamento. Entende-se por desbaste a operação anterior ao acabamento, onde há remoção de um elevado volume de material. Ângulos de ponta, profundidades de corte e avanços maiores são característicos desta operação. No desbaste leve o volume de material removido é menor ao do desbaste. A operação de acabamento tem como finalidade, produzir uma peça com as dimensões finais desejadas. Ângulos de ponta, profundidades de corte e avanços menores são característicos desta operação, onde baixas forças de corte são desejadas. A precisão dimensional e a qualidade da peça devem ser os fatores prioritários da operação de acabamento.

O desgaste das pastilhas pode ser avaliado através de métodos diretos e indiretos. O método direto consiste na medição ótica da geometria da pastilha com a ajuda de um microscópio ótico ou eletrónico de varrimento. Esta é a técnica mais comum e fiável, no entanto é necessário que a maquinação seja interrompida. O método indireto consiste na correlação entre o desgaste da pastilha e as variáveis do processo como forças de

corte (radial, tangencial e axial), potência, temperatura, acabamento superficial da peça maquinada, vibração e ruído. As forças de corte podem ser medidas em tempo real através de um dinamómetro acoplado ao torno da máquina. A temperatura é estimada a partir de termopares posicionados na imediação da aresta de corte ou por um pirómetro [54].

As medições de marcas de desgaste por microscopia ótica podem ser relacionadas com as variáveis do processo, como por exemplo, as forças de corte. Isto pode ser feito de acordo com a norma ISO 3685:1993 (Figura 19), utilizando parâmetros de degaste como: profundidade de cratera (KT) e desgaste do flanco (VB) [55]. Segundo esta norma, os critérios que determinam o fim de vida de ferramentas de corte de aço rápido, metal duro e cerâmicos são:

-Desgaste médio do flanco (VB<sub>B</sub>= 0,3 mm), no caso de desgaste regular ao longo do flanco;

-Desgaste máximo do flanco (VB<sub>Bmax</sub>= 0,6 mm), no caso de desgaste irregular ao longo do flanco;

-Profundidade máxima de cratera entre 0,14 e 0,25 mm para avanços de 0,25 a 0,63 mm/rev;

-Desgaste de entalhe (VB<sub>N</sub>=1 mm);

-Falha catastrófica.



Figura 19-Medição do desgaste de flancos e crateras em ferramentas de corte de torneamento (ISO 3685:1993) (adaptado da referência [55]).

#### 2.5.3. Maquinação da liga Ti-6Al-4V

A liga Ti-6Al-4V é uma das mais utilizadas em diversos componentes na indústria aeronáutica, como por exemplo em componentes estruturais da fuselagem de aviões, como do *Boeing* 777 ou em pás de turbinas, que estão submetidas a condições severas de temperatura e solicitação mecânica [56]. As principais motivações para o uso da liga Ti-6Al-4V em aplicações aeronáuticas são: redução de peso (substituto dos aços e ligas à base de níquel) e do consumo de combustível, resistência à oxidação a temperaturas elevadas, e compatibilidade galvânica com compósitos de matriz polimérica (substituto das ligas de alumínio) [1].

Porém, a maquinação da liga Ti-6Al-4V acarreta vários desafios associados principalmente à sua baixa condutividade térmica, endurecimento durante a maquinação, elevada reatividade química, baixo módulo de elasticidade e o mecanismo de formação de apara. Os principais fenómenos de desgaste durante a sua maquinação são: desgaste por adesão (principal), abrasão e difusão química [57][58].

A condutividade térmica do titânio varia de 5,5 a 25 W/mK numa gama de temperaturas de 0 a 800°C [59]. Daqui resulta um reduzido escoamento de calor da zona de corte. Este facto é responsável por 90% do calor transferido para a ferramenta, levando à formação de tensões térmicas que podem encurtar a vida da mesma [60].

A alta reatividade da liga Ti-6AI-4V acentua-se para temperaturas superiores a 500°C, favorecendo a afinidade química com a ferramenta de corte, deteriorando-a, iniciando assim o denominado desgaste químico. Para temperaturas de corte entre 600-700°C, ou superiores, o oxigénio e o azoto presentes no ar difundem-se na liga, endurecendo a sua superfície. Além disto, para temperaturas elevadas, a utilização de parâmetros de corte elevados pode causar a deformação plasticamente da liga, e provocar o endurecimento significativo da superfície.

As ferramentas de corte de WC-Co não revestidas são a escolha padrão para a maquinação de ligas de titânio como a Ti-6AI-4V até velocidade de 60 m/min [61]. Para velocidades de corte altas, a sua vida útil torna-se limitada, devido ao aumento do desgaste por difusão química [57]. Xudong Sui et al. demonstram que no torneamento da liga TC4, com velocidades de corte de 65 m/min e 100 m/min, o revestimento de TiAISiN possibilita um menor desgaste do flanco, comparativamente aos revestimentos de TiAIN e bicamada TiAIN-TiAISiN, devido à sua nanoestrutura, elevada dureza e excelente resistência à oxidação, bem como à menor formação de aresta postiça, característica do mecanismo de degaste por adesão [62].

Balaji Srinivasan et al., observaram que a utilização de uma dupla camada de diamante microscritalino (MCD) e diamante dopado com boro como revestimento de ferramentas de WC-Co, aumentou em 150% a vida útil, durante operações de torneamento e fresagem da liga Ti-6Al-4V. Para velocidades de corte baixas (70 m/min) o mecanismo de degaste por adesão era predominante. A velocidades superiores a 120 m/min, o desgaste por difusão aumentou rapidamente, tornando-se o principal mecanismo de desgaste da ferramenta [61].

# **CAPÍTULO 3**

## **MATERIAIS E MÉTODOS**

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1. Pastilhas de corte de metal duro (WC-7Co)

Para o presente trabalho utilizaram-se pastilhas de corte de metal duro (WC-7Co) e de WC-7Co revestidas com TiAlSiN por HiPIMS, com uma geometria de apara CNMG120408-GS, fornecidas pela empresa Palbit (Figura 20).



Figura 20- A) Pastilha de corte de WC-Co; B) Desenho técnico das pastilhas; C) Pastilha de corte de WC-Co revestida com TiAlSiN.

As pastilhas de corte de metal duro (WC-7Co) disponibilizadas apresentam uma dureza de HV10=1730 kgf/mm<sup>2</sup> e uma composição base de: 92% de W (0,80 µm), 7% de Co e alguns elementos inibidores de crescimento de grão como Ti, Cr, Nb e Ta, numa percentagem ≤1% na totalidade. As pastilhas de corte de metal duro revestidas com TiAlSiN apresentam uma dureza de HV2=2114 kgf/mm<sup>2</sup> e uma composição base igual à anterior descrita. Ambas as pastilhas são utilizadas para torneamento em operações de desbaste médio ou semi-acabamento, e são adequadas para maquinar materiais dos grupos S M e titânio da norma ISO.

A caracterização química e microestrutural das pastilhas foi efetuada por microscópia eletrónica de varrimento (SEM- *Scanning Eletron Microscopy*) (HITACHI SU-70). As pastilhas revestidas com TiAlSiN foram também caracterizadas por microscopia eletrónica de transmissão (TEM- *Transmission Electron Microscopy*) (JEOL 2010F FEG-TEM). Para este efeito foi preparada uma lamela contendo o revestimento e uma porção do substrato, a partir de um feixe de iões localizado (FIB). Para o corte foi utilizado o equipamento *FEI Helios 600 Dual Beam*, com uma fonte de iões de gálio líquido, e uma voltagem de aceleração de 30 kV. Posteriormente, a zona de corte foi analisada

utilizando uma voltagem de 200 kV, através de TEM de alta resolução (HRTEM), difração de eletrões (SAED) e análise elementar por espetroscopia de energia dispersiva (EDS) (*Si–Li Oxford INCA*).

A identificação das fases presentes no filme de TiAlSiN foi obtida por difração de raios-X (DRX) (*Panalytical - X'pert-PRO*), à temperatura ambiente, utilizando um alvo de cobre como fonte de radiação de raio-X, em que o comprimento de onda da radiação  $K_{\alpha 1}$  foi de 1.54060 Å e  $K_{\alpha 2}$  foi 1.5444 Å. O intervalo de varrimento foi de 10 a 100º (2 $\Theta$ ), com um passo de 0.0260º (2 $\Theta$ ).

#### 3.2. Preparação da superfície das pastilhas de corte

Tal como referido na parte introdutória deste trabalho, a presença de cobalto não favorece a deposição de revestimentos de diamante. Como tal, foram efetuados diferentes tipos de pré-tratamentos no sentido de compatibilizar o revestimento com o substrato. A estratégia mais convencional e comummente adotada foi a de remover o cobalto da superfície do metal duro até uma profundidade de alguns µm, recorrendo a um ataque químico bifaseado, criando simultaneamente uma barreira à difusão do cobalto e um aumento da rugosidade superfícial. Este tipo de preparação aplicou-se exclusivamente às pastilhas de metal duro sem revestimento de TiAlSiN.

Numa abordagem alternativa, optou-se por não remover o cobalto, mas sim por aumentar a densidade de pontos de nucleação disponíveis para o crescimento de diamante, melhorando também a sua ancoragem. Este método baseou-se na prensagem isostática das pastilhas, envoltas em pó de diamante. Esta forma de preparação foi aplicada tanto às pastilhas de metal duro sem revestimento de TiAlSiN como às pastilhas revestidas.

Finalmente, testou-se também um tratamento por plasma aplicado exclusivamente às pastilhas revestidas com TiAlSiN, com o intuito de aumentar a sua rugosidade.

#### 3.2.1. Pré-tratamento químico

O pré-tratamento químico foi aplicado exclusivamente às pastilhas de metal duro sem revestimento de TiAlSiN e desenrolou-se em quatro etapas: (1) limpeza inicial da superfície das pastilhas com etanol e água destilada, de modo a eliminar toda a sujidade e resíduos orgânicos provenientes do processo de fabrico; (2) ataque dos grãos de carboneto de tungsténio com reagente de Murakami (10g de  $K_3(Fe(CN)_6) + 10$  g de NaOH para 100 ml de água destilada), durante 22,5 minutos. Ao fim deste tempo, as pastilhas foram limpas em água destilada; (3) ataque com reagente de Caro (80 ml de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + 6 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, razão 14:1), durante 5s com o objetivo de remover o cobalto até uma profundidade de 2-4 µm abaixo da superfície das pastilhas, sendo posteriormente

limpas em água destilada; (4) riscagem (ou semeadura) das pastilhas atacadas numa suspensão de pó de diamante (100 ml de etanol e 0,5 g de pó de diamante) durante 45 minutos. Para esta operação de "semeadura", utilizaram-se quatro pós de diamante com diferentes granulometrias: 6 nm, 0.5-1, 10-20 e 40-60 µm. Por fim, as pastilhas foram limpas em etanol durante 2 minutos, de modo a remover pó de diamante em excesso. Todas as etapas descritas foram realizadas por via ultrassónica com as pastilhas suspensas, mergulhadas nas soluções respetivas a cada etapa, de forma a garantir a homogeneidade do processo.

#### 3.2.2. Pré-tratamento Mecânico (Prensagem Isostática)

O pré-tratamento mecânico foi aplicado nas pastilhas de metal duro não revestidas e nas revestidas com TiAlSiN, e consistiu em três etapas: (1) limpeza inicial em etanol durante 5 minutos; (2) As pastilhas foram completamente envolvidas em pó de diamante com diferentes granulometrias, de 6 nm, 0.5-1, 10-20 e 40-60 µm, separadamente. Após este empacotamento foram prensadas numa prensa isostática em água a uma pressão de 500 MPa durante 15 minutos; (3) limpeza final em etanol durante 1 minuto, de forma a remover o excesso de pó presente na pastilha.

#### 3.2.3. Pré-tratamento por Plasma

O pré-tratamento por plasma foi realizado apenas nas pastilhas revestidas com TiAlSiN com recurso a um gerador RF (13.56 MHz) da marca *EMITECH*, modelo *K1050X*. Para este pré-tratamento foi utilizado plasma de  $O_2$  e CF<sub>4</sub>. Este foi realizado durante 2 e 4 minutos.

#### 3.3. Deposição de filmes de diamante por HFCVD

A deposição dos filmes de diamante foi efetuada num reator de CVD com ativação térmica através de filamentos de tungsténio, desenvolvido pelo grupo de investigação do DEMaC (Figura 21 e 22). O reator é constituído por uma câmara de reação cilíndrica, em aço inoxidável AISI 304 de dupla parede com 5000 cm<sup>3</sup>, arrefecido a água. Os filmes de diamante MCD e NCD foram depositados partindo de uma mistura de hidrogénio (H<sub>2</sub>) e metano (CH<sub>4</sub>) com razões CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> entre 0,02 e 0,05, conforme indicado na Tabela 3. Durante a deposição foram utilizadas pressões de 4 a 8 mbar. A temperatura do substrato (T<sub>sub</sub>) foi medida através de um termopar do tipo K posicionado junto às pastilhas e variou entre os 750-850°C. A temperatura dos filamentos (T<sub>fil</sub>) variou de 2300 a 2350°C e foi medida através de um pirómetro ótico colocado na zona frontal do reator (Figura 21).



Figura 21-Reator HFCVD e seus periféricos.



Figura 22-Constituição do interior da câmara de reação.

Tabela 3- Parâmetros utilizados para a carburização e deposição dos filmes de diamante microcristalino (MCD) e nanocristalino (NCD).

	Carburização				Deposição						
	Gases (%)	Fluxo (ml/min)	Pressão (mbar)	Tempo (min)	Gases (%)	Fluxo (ml/min)	Tsub (⁰C)	Tfil (⁰C)	Pressão (mbar)	Tempo (horas)	Tempo de arrefecimento (min)
NCD	95,2% H <sub>2</sub> + 4,8% CH <sub>4</sub>	210	10	30	95,2% H <sub>2</sub> + 4,8% CH <sub>4</sub>	210	750±5	2300- 2350	4	5,5	400
MCD	97,6% H <sub>2</sub> + 2,4% CH <sub>4</sub>	205			97,6% H <sub>2</sub> + 2,4% CH <sub>4</sub>	205	850±5	2300- 2350	8	2,5	180

De forma a garantir a homogeneidade dos revestimentos de diamante tanto em termos de microestrutura como de espessura, foi necessário desenvolver um suporte especificamente desenhado de forma a manter o posicionamento das pastilhas constante, assim como a sua distância aos filamentos em todas deposições (Figura 22). O suporte é constituído maioritariamente por componentes em aço inoxidável AISI 310 e molibdénio. A configuração desenhada para este suporte possibilita a deposição em simultâneo de um total de 6 pastilhas. Em todas as deposições foram colocados 16 filamentos de tungsténio (diâmetro 0,125 mm) dispostos longitudinalmente e paralelamente às pastilhas, a uma distância de 5mm.

Após a deposição, os filmes de diamante foram analisados por SEM (*HITACHI SU-70*), no sentido de caracterizar a sua microestrutura e avaliar a sua espessura. A determinação da qualidade cristalina dos filmes de diamante foi efetuada por espectroscopia de μ-Raman, usando um laser com comprimento de onda de 532 nm e o equipamento *Jobin Yvon (Horiba) HR800*. A rugosidade das pastilhas revestidas com diamante nanocristalino (NCD), microcristalino (MCD) e bicamada, foi avaliada por perfilometria ótica 3D (*SENSOFAR S-neox*).

#### 3.4. Testes de Adesão por Indentação

Os testes de adesão dos filmes de diamante às pastilhas de corte, foram efetuados através de ensaios de indentação Rockwell C com recurso a um indentador cónico de diamante, tipo Brale (ângulo do cone de 120º e raio da ponta de 0,2 mm). Os testes foram realizados com o auxílio de uma máquina de ensaios mecânicos universal (Zwick/Roell Z020, modelo Z020). Para a realização das indentações selecionou-se 3 cargas diferentes: 500,750 e 1000 N, aplicadas durante 15 segundos e com uma velocidade de 0,5 mm min<sup>-1</sup>. As indentações realizadas nas pastilhas de corte foram posteriormente caracterizadas em SEM, de forma a avaliar qualitativamente a adesão. Estas imagens foram seguidamente processadas no software ImageJ com o intuito de determinar a área de delaminação e o diâmetro de propagação das fissuras do filme de diamante. Para o cálculo da área de delaminação do filme de diamante, foram inicialmente efetuadas indentações antes da deposição do filme de diamante aos dois tipos de substratos utilizados, ou seja, às pastilhas de corte de WC-7Co e de WC-7Co revestidas com TiAlSiN. Desta forma, foi possível determinar a área do indentador para cada carga, sem a influência do filme de diamante. Assim, foi possível calcular, para cada carga, a área de delaminação  $A_D$ , subtraindo a área respetiva à marca do indentador  $A_l$ , à área total,  $A_{total}$ , conforme indica a equação 5:

$$A_D = A_{total} - A_I \tag{5}$$

Para a determinação do diâmetro de propagação das fissuras do filme traçou-se uma circunferência com o centro na origem da indentação. Esta circunferência foi estendida até ao limite de propagação das fissuras, e posteriormente determinado o diâmetro da mesma.

#### 3.5. Torneamento da liga Ti-6AI-4V

Para testar o comportamento das pastilhas revestidas no torneamento da liga Ti-6Al-4V, efetuaram-se ensaios num torno CNC (Figura 23) presente na empresa PALBIT, com um fuso de 22 kW e uma velocidade máxima de fuso de 5000 rpm.



Figura 23-Torno CNC da empresa PALBIT.

A geometria selecionada para desempenhar o papel de peça de trabalho foi um varão da liga Ti-6Al-4V, com um diâmetro de 55 mm e um comprimento de 500 mm (Figura 24). A operação de maquinação selecionada para os ensaios foi o torneamento lateral



(ou longitudinal) externo (Figura 24). Esta operação foi realizada com auxílio de refrigeração/lubrificação externa (Figura 25).

Figura 24-Operação de torneamento lateral externo.

As condições de torneamento definidas para os ensaios iniciais foram: velocidade de corte ( $V_c$ )= 90 m/min; profundidade de corte ( $a_p$ )= 0,4 mm; e avanço ( $f_n$ )=0,15 mm/rev. Estes parâmetros são também utilizados a nível industrial para tornear a liga de Ti-6Al-4V, e asseguram a remoção de uma quantidade mínima de material [63]. Estas condições foram utilizadas no sentido de se efetuar uma triagem e definir qual o pré-tratamento mais indicado a utilizar nas pastilhas de metal duro sem revestimento de TiAlSiN. Após este processo de seleção, efetuaram-se novos ensaios a uma velocidade de corte ( $V_c$ ) superior (110 m/min).

Durante os ensaios as pastilhas foram fotografadas com o recurso a uma lupa em intervalos de 5 minutos. A partir destas imagens e com recurso ao software ImageJ, determinou-se o desgaste das pastilhas a partir da medição do comprimento máximo do flanco (V<sub>Bmax</sub>), segundo a norma ISO 3685. Para os ensaios iniciais, com condições moderadas, maquinou-se durante 25 minutos e para os finais durante 15 minutos, tendo em conta o limite de 0,5 mm para o comprimento máximo de desgaste do flanco, segundo a norma ISO 3685.

As pastilhas foram posteriormente observadas em microscópio eletrónico de varrimento (SEM), com o intuito de verificar o estado do revestimento.



Figura 25- A) Colchão da pastilha, canal de refrigeração do suporte e canal de refrigeração externo; B) Refrigeração durante a maquinação.

Esta página foi intencionalmente deixada com esta frase.

# **CAPÍTULO 4**

### **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 4.1. Caracterização das pastilhas de corte

A caracterização dos substratos é uma componente fundamental à compreensão do comportamento dos filmes de diamante e ao comportamento das ferramentas durante a maquinação da liga de Ti-6AI-4V. Neste sentido, as pastilhas de metal duro com e sem revestimento de TiAISiN foram analisados por SEM, TEM, DRX e perfilometria ótica.

#### 4.1.1. Pastilhas de metal duro (WC-7Co)

As pastilhas de corte de metal duro (WC-7Co) utilizadas neste trabalho apresentam uma microestrutura típica de um compósito de matriz metálica, composta por grãos de WC envolvidos por um ligante de cobalto. Os grãos de WC são a parte dura do compósito, sendo o cobalto responsável por conferir alguma tenacidade ao material. Conforme se demonstra na Figura 26A-B, os grãos de WC apresentam tamanho médio de 0,80 µm, com uma morfologia irregular e facetada, e uma distribuição homogénea na matriz de Co. Os elementos químicos Ti, Cr, Nb e Ta, também são adicionados à composição do metal duro com o intuito de formar os respetivos carbonetos durante a sinterização e inibir o crescimento de grão. No entanto, não foi possível identificar estes elementos possivelmente devido à sua baixa concentração (≤ 1% na totalidade) (Figura 26 C). Esta ausência também se fez notar na análise de DRX às pastilhas de metal duro (Figura 26 D), em que não foi possível identificar fases como NbC, TiC, CrC e TaC (fase gama), tipicamente presentes em graus de metal duro onde são adicionadas percentagens relativas desses elementos (Figura 26 E) [64]. A dureza da composição de metal duro utilizado é HV10=1730 kgf/mm<sup>2</sup>.


Figura 26- Microestrutura do metal duro utilizado (WC-7Co) antes (A) e após ataque com Murakami (B), e respetiva análise química por EDS (C) e difração raios X (D). Microestrutura de um grau de metal duro com fase gama (E).

### 4.1.2. Pastilhas de metal duro (WC-7 Co) revestidas com TiAlSiN

A microestrutura das pastilhas de metal duro revestidas com TiAlSiN é exibida na figura 27. Este filme caracteriza-se pela sua estrutura densa e compacta, concomitante com a sua deposição por HiPIMS, e apresenta uma espessura média de 3,4 µm. Na figura 27C é representado o difratograma de raios X da pastilha de metal duro revestida com TiAlSiN. A fase de TiAlN é a constituinte maioritária do filme, enquanto a fase de WC é do substrato. A fase de Si<sub>x</sub>N<sub>y</sub> não foi detetada por ser amorfa. De acordo com a composição fornecida pela empresa Palbit, o silício (Si) apresenta-se com baixa concentração, o que resulta numa baixa fração volúmica de nitreto de silício [62,65].

Filmes idênticos de TiAlSiN, mas com espessura inferior, foram preparados por corte com feixe de iões localizado (FIB – *Focused Ion Beam*) resultando na extração de uma lamela contendo o filme de TiAlSiN e uma porção do substrato de metal duro (Figura 28). Após análise por microscopia eletrónica de transmissão, é visível que os revestimentos apresentam uma estrutura cristalina colunar tipicamente característica do TiAlN [29] (Figura 29), o que confirma a baixa concentração de silício, uma vez a sua adição a esta estrutura promove o desenvolvimento e aumento da fração volúmica de uma fase de nitreto de silício com características amorfas que resulta numa estrutura típica de um nanocompósito, ou seja, crescimento de uma fase cristalina (TiAlN) embutida numa matriz amorfa (Si<sub>x</sub>N<sub>v</sub>), ao invés de um crescimento colunar [62,65,66].





Figura 27-Imagens de SEM de topo (A) e em secção de corte (B) das pastilhas de WC-7Co revestidas com TiAISiN por HiPIMS, e respetivo difratograma de raios X (C).



Figura 28- Imagem da preparação da superfície da pastilha de WC-7Co revestidas com TiAlSiN para o corte por FIB (A); Imagem da superfície após o corte (B).



Figura 29- Vista geral do revestimento de TiAlSiN (a), onde é visível estrutura colunar do filme, bem como imagens de campo claro (b) e campo escuro (c) da vista geral do revestimento de TiAlSiN.

A análise química por EDS realizada ao longo de uma linha da seção de corte das pastilhas de metal duro revestidas com TiAlSiN (Figura 30), identifica a presença de azoto (N), alumínio (AI) e titânio (Ti) no revestimento, e tungsténio (W) e cobalto (Co) no substrato de metal duro. Aparentemente, os sinais correspondentes ao AI, Ti e N encontram-se distribuídos uniformemente ao longo de toda a área relativa ao revestimento. O sinal do silício (Si) não foi analisado pois poderá haver uma pequena contribuição no espectro por parte do detetor de EDS (*Si–Li Oxford INCA*). A presença do cobre está relacionada com a grelha de cobre utilizada para suportar a lamela.



Figura 30- Análise química (EDS) ao longo de uma linha da seção de corte das pastilhas de metal duro (WC-7Co) revestidas com TiAlSiN.

Selecionaram-se quatro zonas/áreas de uma imagem de campo claro (BF) de TEM, da secção de corte das pastilhas de metal duro revestidas com TiAlSiN, para a obtenção de padrões de difração (SAED) (Figura 31). Uma das áreas corresponde ao substrato (D), e as outras três (A, B e C) correspondem ao revestimento.



Figura 31- Padrões de difração eletrónica (SAED) obtidos em diversas áreas do revestimento de TiAlSiN (A-C) e do metal duro (D).

A partir da figura 31, é possível visualizar que os padrões de imagem de difração eletrónica, obtidas a partir das várias zonas selecionados na imagem de campo claro do revestimento de TiAlSiN (A, B e C), apresentam *spots* e anéis extremamente semelhantes entre si, sem orientações especiais, o que indica que as amostras são policristalinas.

A figura 32 apresenta duas imagens de alta resolução de TEM (HRTEM) do revestimento de TiAlSiN em que é possível identificar uma fase cristalina e orientada de TiAlN junto a uma fase não orientada, provavelmente nitreto de silício com cristalinidade muito reduzida. Além disso, é possível identificar a família de planos (103) (d=2,47 Å) e (107) (d=2,05 Å) da fase TiAlN. As mesmas famílias de planos foram igualmente detetadas e identificadas no DRX correspondente (Figura 27). De acordo com os resultados de TEM e DRX obtidos, é possível concluir que o revestimento de TiAlSiN é constituído maioritariamente por TiAlN com crescimento colunar, e por pequenas zonas

com a estrutura característica de um nanocompósito. É nestas zonas que está localizado o silício na forma de  $Si_3N_4$  (algumas cristalites sem aparente orientação cristalina) e  $Si_xN_y$  amorfo.



Figura 32-Imagem de alta resolução (HRTEM) do revestimento de TiAlSiN.

## 4.2. Pré-tratamentos das pastilhas de corte

O pré-tratamento da superfície das pastilhas é um dos principais fatores na obtenção de uma boa adesão e alta densidade de nucleação do diamante CVD. Como tal, o desempenho das pastilhas de corte começa a ser definido logo nesta etapa de preparação, pelo que a seleção dos pré-tratamentos mais adequados é fulcral para assegurar uma elevada resistência ao desgaste, maximizando o tempo de vida das pastilhas. Além do pré-tratamento químico, baseado nos reagentes de Murakami e Caro, estudaram-se pré-tratamentos alternativos, mais amigos do ambiente e com potencial para serem reprodutíveis a nível industrial. Após a aplicação dos diferentes pré-tratamentos, as pastilhas foram revestidas com diamante e em seguida sujeitas a testes de caracterização e adesão por forma a determinar quais as pastilhas mais adequadas a utilizar na etapa da maquinação.

#### 4.2.1. Pastilhas de corte de metal duro (WC-7Co)

As pastilhas de corte de metal duro (WC-7Co) foram submetidas a dois tipos de prétratamentos: químico e mecânico (prensagem isostática). Pela via química, as pastilhas foram ainda submetidas ao processo de riscagem (R), ou semeadura. É possível observar a partir da figura 33 que após o pré-tratamento químico, os grãos de WC da estrutura do metal duro foram atacados pela solução de Murakami, e o cobalto presente na superfície foi removido em grande parte pelo ácido de Caro. Em resultado do ataque observou-se também um aumento da rugosidade.



Figura 33-Morfologia da superfície das pastilhas antes (A) e após (B) o pré-tratamento químico.

No caso da preparação das amostras por prensagem isostática, as pastilhas não foram submetidas a qualquer tratamento químico, pelo que a sua superfície se manteve em grande medida intacta. Este processo constitui em si mesmo uma forma de riscagem, pelo que não houve lugar a riscagem por via ultrassónica. Assim, as pastilhas foram envoltas em pós de diamante de granulometrias distintas, 6 nm, 0,5-1, 10-20 e 40-60 µm, e prensadas isostaticamente. Previamente fizeram-se dois ensaios com o pó de 0,5-1 µm, a 400 e 500 MPa de forma a compreender a influência da pressão sobre a distribuição das partículas de diamante (Figura 34). Da observação da figura 34, é possível comprovar que com o aumento da pressão, para o mesmo tamanho de partícula de diamante, a fragmentação dos grãos é superior. Daqui resulta uma distribuição mais uniforme, um maior número de pontos de nucleação disponíveis para o crescimento de diamante, e uma menor área de cobalto exposto, o que possivelmente resultará numa melhor adesão dos filmes de diamante ao metal duro. No seguimento desta análise selecionou-se a pressão de 500 MPa para o prosseguimento do trabalho.

P(0,5-1 µm) 400 MPa

P(0,5-1 µm) 500 MPa



Figura 34-Influência da pressão de prensagem na densidade e fração de grãos fragmentados após prensagem isostática com pó de diamante de granulometria 0,5-1 µm.

#### Resultados e Discussão

A aplicação de uma pressão sobre os grãos de diamante contra a superfície das pastilhas, induz interações diferentes consoante a granulometria das partículas, em termos da sua distribuição e grau de fragmentação (Figura 35). No caso dos pós de granulometria de ~6 nm e 0,5-1 µm, observa-se que se encontram bem distribuídos pela superfície do metal duro, tirando partido do facto da dimensão das partículas ser semelhante ou inferior ao da dimensão dos grãos de WC. Este fator geométrico permite o seu alojamento entre os grãos de WC, tirando partido da menor dureza do cobalto, e diminuindo simultaneamente fração de área exposta deste ligante. A não remoção destas partículas após a remoção do excesso de pó em banho ultrassónico confirma a sua ancoragem à superfície do metal duro. No caso do pó de 0,5-1 µm foi possível ainda observar alguma fragmentação levando à dispersão ainda mais eficiente deste pó sobre o metal duro. No caso dos pós de granulometria 10-20 e 40-60 µm, observou-se uma menor dispersão ao longo da superfície assim como menor grau de fragmentação. A disparidade de dimensão destes pós relativamente aos grãos de metal duro faz com que a sua capacidade de fixação à superfície das pastilhas seja inferior. Com efeito, na Figura 35 D2 e E2, constata-se que ao invés de se fixarem, estas partículas causam a formação de depressões na superfície do metal duro em resultado da pressão aplicada, em especial no caso da granulometria 40-60 µm. Desta forma, os grãos de diamante com granulometria 6 nm e 0,5-1 µm garantem um maior número de grãos de diamante alojados na superfície do metal duro, contribuindo à partida para uma densidade superior de pontos de nucleação com distribuição uniforme, minimizando também a probabilidade de ocorrência de vazios interfaciais entre o filme de diamante e a superfície das pastilhas de metal duro.



Figura 35-Presença de grãos de diamante, bem como a sua distribuição e alteração morfológica provocada à superfície do metal duro, após o pré-tratamento por prensagem isostática com pó de diamante de 6 nm (B1-B2); 0.5-1 (C1-C3); 10-20 (D1-D3); e 40-60 µm (E1-E3).

Na figura 36 é feita uma comparação relativamente à densidade de partículas de diamante que se obtém à superfície do metal duro através do uso do pré-tratamento químico e riscagem (ou semeadura) por via ultrassónica, e pelo pré-tratamento por prensagem isostática (500 MPa). É possível identificar uma maior densidade de grãos de diamante na superfície das pastilhas submetidas ao pré-tratamento por prensagem isostática, o que favorece uma maior densidade de nucleação comparativamente à riscagem em banho ultrassónico. Porém, se por um lado a presença de uma maior densidade de grãos de diamante nestas pastilhas pode indiciar uma maior ancoragem e adesão do diamante ao metal duro, por outro, não há lugar à remoção do cobalto. Como referido anteriormente, o Co atua como agente grafitizante durante a deposição do diamante, prejudicando a adesão e integridade dos filmes [19].

A eliminação do cobalto superficial e a formação de uma superfície rugosa por parte do pré-tratamento químico, poderá contrabalançar o facto de possuir uma menor densidade de grãos de diamante, comparativamente às pastilhas submetidas ao pré-tratamento por prensagem isostática, possibilitando por essa via uma boa adesão do diamante às pastilhas de metal duro. Deste modo, só os testes de adesão por indentação poderão comprovar qual dos pré-tratamentos favorece uma maior adesão do diamante às pastilhas de metal duro.



Figura 36- Densidade de grãos de diamante presentes na superfície do metal duro após o pré-tratamento químico e riscagem (R) (ou semeadura) (A e B) e pré-tratamento mecânico por prensagem isostática (C e D).

A rugosidade das pastilhas de metal duro antes e após os pré-tratamentos foi caracterizada por perfilometria ótica (Figura 37 e 38). Como seria expectável, a superfície das pastilhas submetidas ao pré-tratamento químico apresenta rugosidades superiores às das pastilhas sem qualquer pré-tratamento e com pré-tratamento por prensagem isostática, dado que o aumento da rugosidade é um dos propósitos do ataque com os reagentes de Murakami e Caro. No caso das pastilhas submetidas ao pré-tratamento por prensagem, observa-se que a rugosidade é ligeiramente superior no caso das pastilhas prensadas com pós de 10-20 µm e 40-60 µm, em consequência não só da maior dimensão das partículas, como também das depressões criadas pelas mesmas à superfície das pastilhas. Contrariamente, os pós de ~6 nm e 0,5-1 µm têm dimensões menores e tendem a alojar-se entre os grãos de WC, preenchendo também alguma porosidade.





Figura 37-Imagens topográficas características da superfície das pastilhas antes e após pré-tratamento mecânico (prensagem) e químico.



Figura 38- Valores médios da rugosidade superficial (Sa) (ISO 25178) das pastilhas de metal duro sem pré-tratamento, com pré-tratamento químico e riscagem (R) (ou semeadura) por ultrassons, e pré-tratamento mecânico (prensagem) com pó de diamante de diferentes granulometrias.

### 4.2.2. Pastilhas de corte de metal duro (WC-7Co) revestidas por TiAlSiN

À semelhança das pastilhas de metal duro (WC-7Co) sem revestimento, as pastilhas revestidas com TiAlSiN também foram sujeitas a pré-tratamentos com o intuito de aumentar a adesão do diamante. Como tal, as pastilhas de metal revestidas com TiAlSiN por HiPIMS foram submetidas a três tipos de pré-tratamentos: riscagem (ou semeadura) por ultrassons, prensagem isostática (500 MPa) e por RF plasma (CF<sub>4</sub> e O<sub>2</sub>). Dada a espessura reduzida dos filmes de TiAlSiN (~3 µm) optou-se por não utilizar ataque com reagentes químicos na tentativa de preservar a sua integridade.

As imagens da figura 39 comparam a morfologia da superfície das pastilhas de metal duro revestidas com TiAlSiN antes e após o processo de riscagem (ou semeadura) por ultrassons e prensagem isostática com pó de diamante de diferentes granulometrias.

Sem pré-tratamento



P(6 nm) 500 MPa

R(6 nm)



P(0,5-1 µm) 500 MPa

R(0,5-1 µm)



P(10-20 µm) 500 MPa

R(10-20 µm)





Figura 39-Densidade de grãos de diamante presentes na superfície das pastilhas de metal duro revestidas com TiAlSiN antes e após pré-tratamento de riscagem (R) (ou semeadura) via ultrassons (C, E, G, I) e prensagem isostática com pó de diamante de diferentes granulometrias (B, D, F, H).

Comparando as imagens da superfície das pastilhas de metal duro revestidas com TiAlSiN após o pré-tratamento por riscagem (ou semeadura) e prensagem isostática (Figura 39), é possível identificar que, para qualquer granulometria de pó de diamante utilizado, o pré-tratamento por prensagem isostática favoreceu a presença de uma maior densidade de grãos de diamante sobre a superfície do TiAlSiN. Sendo o revestimento de TiAlSiN, depositado a partir da técnica de HiPIMS, caracterizado por possuir uma elevada densidade e uma superfície pouco rugosa, a capacidade dos grãos de diamante, durante o processo de riscagem, se depositarem e agregarem em grande quantidade foi diminuto. Deste modo, a aplicação de uma pressão sobre os grãos de diamante contra a superfície do TiAlSiN tornou-se preponderante na obtenção de uma maior densidade de grãos de diamante, pois, forçou os grãos a se alojarem na porosidade e rugosidade do TiAlSiN, e no caso dos grãos de maior tamanho, a penetrar a superfície e aí ficarem cravados.

Na figura 40 são apresentadas imagens da morfologia da superfície das pastilhas de metal duro revestidas com TiAlSiN antes e após o ataque por plasma  $CF_4$  e  $O_2$  (2 e 4 minutos).





Figura 40-Imagens da superfície das pastilhas de metal duro revestidas com TiAlSiN antes e após prétratamento por plasma  $CF_4$  e  $O_2$  (2 e 4 minutos).

A exposição da superfície das pastilhas ao pré-tratamento por plasma  $CF_4 e O_2$ , tem como intuito atacar a superfície de forma a aumentar a sua rugosidade, contribuindo para uma melhor ancoragem mecânica e incremento da adesão dos filmes de diamante [67]. No entanto, é possível verificar na figura 40, que após o pré-tratamento por plasma  $CF_4 e O_2$  (2 e 4 minutos), não houve alteração visual da morfologia da superfície ao nível da rugosidade.

A rugosidade das pastilhas tratadas foi comparada com base em medições de perfilometria ótica (Figura 41 e 42).



Figura 41-Imagens topográficas características da superfície das pastilhas antes e após pré-tratamento por plasma CF4, O2, semeadura e prensagem.



Figura 42-Valores médios da rugosidade superficial (Sa) (ISO 25178) das pastilhas antes e após prétratamento por plasma CF4 e O2 (2 e 4 minutos), riscagem (ou semeadura) e prensagem com pó de diamante de granulometria 6 nm; 0,5-1; 10-20; 40-60 µm.

Na figura 42 observa-se que apenas o pré-tratamento por prensagem isostática levou a um aumento significativo do valor da rugosidade superficial das pastilhas. À semelhança das pastilhas sem revestimento de TiAlSiN, esta variação está relacionada com uma maior retenção de partículas de diamante à superfície, comparativamente com o processo de riscagem. Relativamente ao ataque por plasma de CF<sub>4</sub> e O<sub>2</sub>, comprova-se que o aumento de rugosidade foi inatingível.

#### 4.3. Deposição de filmes de diamante por HFCVD

A principal função dos revestimentos de diamante quando aplicados a ferramentas de corte é a de conferir maior resistência ao desgaste. Para alcançar isto, é necessária uma combinação adequada de propriedades como coeficiente de atrito, dureza e tenacidade. Como tal, para este trabalho sintetizaram-se revestimentos de diamante por HFCVD com morfologias MCD (diamante microcristalino) e NCD (diamante nanocristalino), cujas propriedades são ditadas principalmente pela fração de átomos de carbono com hibridização sp<sup>3</sup> ou sp<sup>2</sup> e pelo seu grau de cristalinidade. Estes revestimentos foram utilizados na forma mais simples, em monocamadas de MCD e NCD, e também em configurações bicamada, utilizando combinações diversas entre MCD, NCD e TiAlSiN.

De modo a não alterar demasiado o raio da aresta de corte, e de forma a poder estabelecer uma comparação direta com o revestimento de TiAlSiN, depositaram-se filmes de diamante com espessura de 3-4 µm. A caracterização dos filmes de diamante é exibida na Figura 43. O filme de diamante microcristalino (MCD) apresenta uma superfície rugosa constituída por grãos de forma de piramidal e tamanho micrométrico (1- 2 µm). A vista de secção do filme (Figura 43 B) apresenta uma estrutura cristalina colunar, típica de filmes de MCD [68], com uma espessura de 3,6 µm, que se enquadrada nos valores estipulados.

O filme de diamante nanocristalino (NCD) apresenta uma superfície menos rugosa, comparativamente ao filme MCD, e é constituído por aglomerados de grãos esféricos de dimensão nanométrica, com uma aparência semelhante a uma couve-flor (Figura 43 C). A vista de secção (Figura 43 D) revela que o filme NCD apresenta um crescimento a partir de pequenos aglomerados, devido à renucleação sucessiva dos grãos de diamante [69], imposta pelos parâmetros de crescimento, e possui uma espessura de 3,8 µm.

Por fim, a figura 43 E exibe a microestrutura do filme bicamada, com MCD na primeira camada (MCD/NCD), logo acima do metal duro, e NCD na camada superficial. Com esta estrutura, a morfologia da superfície é idêntica ao descrito anteriormente para o filme NCD. Na vista de seção (Figura 43 F) é possível identificar o crescimento colunar, característico do MCD, até uma espessura de ~3 µm, seguido do filme NCD com 0,8 µm de espessura. A caracterização topográfica destes filmes foi efetuada por perfilometria ótica 3D (Figura 44). A comparação entre os filmes (Figura 45) revela que o filme MCD apresenta uma rugosidade média superior, comparativamente ao filme NCD e bicamada (MCD-NCD).



Figura 43-Imagens de SEM em seção de corte e de topo dos filmes MCD (A-B), NCD (C-D) e bicamada (F-G).

Este facto seria expectável, pois, como demonstrado anteriormente, o filme MCD apresenta uma superfície característica constituída por grãos de forma piramidal e tamanho micrométrico, enquanto que o filme NCD apresenta uma superfície constituída por grãos nanométricos aglomerados de forma esferoidal [70]. No caso do revestimento bicamada, a rugosidade causada pelas asperidades dos cristais de MCD é atenuada pela fina camada de NCD.

Relativamente à espessura média ao longo do filme, o maior desvio verifica-se para o filme MCD, pelo facto de possuir um crescimento colunar de grãos em forma piramidal, o que favorece o desenvolvimento de zonas de maior ou menor amplitude e consequentemente maior ou menor espessura.



Figura 44-Imagens topográficas da superfície das pastilhas revestidas com diamante microcristalino (MCD), nanocristalino (NCD) e bicamada (MCD-NCD).



Figura 45-Valores médios da rugosidade superficial (Sa) (ISO 25178), e espessura dos filme de diamante microcristalino (MCD), nanocristalino (NCD) e bicamada.

A qualidade cristalina dos filmes de MCD, NCD e bicamada utilizados neste trabalho foi avaliada por espetroscopia Raman (Figura 46). O espetro Raman do filme MCD revela a presença de um pico de alta intensidade a 1334,39 cm<sup>-1</sup>, que corresponde à presença de diamante. O desvio positivo que apresenta relativamente ao número de onda característico do diamante (1332 cm<sup>-1</sup>), é indicativo de que o filme se encontra sob compressão [71,72]. Esta tensão está de acordo com a diferença entre coeficientes de expansão térmica entre o diamante e o metal duro, uma vez que à temperatura de síntese do diamante, o metal duro se encontra dilatado, e vai contraindo durante o arrefecimento [71].

O filme de NCD também apresenta um espetro característico desta morfologia, em que há uma diminuição da intensidade do pico de diamante (também desviado para 1336,78 cm<sup>-1</sup>), e um aumento da intensidade das bandas D e G da grafite, (observadas a 1345 e 1580 cm<sup>-1</sup>, respetivamente). Comparativamente ao espectro Raman do filme MCD, observa-se também uma maior proeminência das bandas do transpoliacetileno (observadas a 1153 e 1450 cm<sup>-1</sup>), presente nas fronteiras de grão [72].

O espectro Raman do filme de bicamada (MCD-NCD) assemelha-se ao do filme de diamante nanocristalino (NCD), pois a sua última camada é de NCD. Neste espetro, o pico associado ao diamante apresenta um desvio menor comparativamente ao espectro do filme NCD (1335,19 cm<sup>-1</sup>), isto porque as tensões geradas no filme NCD da bicamada são menores, devido à deposição sobre o MCD.



Figura 46-Espectros de Raman dos filmes de diamante microcristalino (MCD), diamante nanocristalino (NCD) e bicamada (MCD-NCD).

#### 4.4. Caracterização e seleção das pastilhas de corte revestidas

A seleção do pré-tratamento e da morfologia do filme determina em grande parte o desempenho da pastilha de corte durante a maquinação. É fundamental caraterizar as pastilhas de corte revestidas por diamante microcristalino (MCD), nanocristalino (NCD) e TiAlSiN ao nível da sua espessura, rugosidade, qualidade cristalina (no caso do diamante), dureza e adesão do filme ao substrato. Relativamente à espessura, é importante encontrar um equilíbrio entre espessura e adesão, pois, filmes finos garantem uma melhor adesão comparativamente a filmes espessos, no entanto possuem menor volume de material e por isso tendem a desgastar-se mais rapidamente. A rugosidade superficial dos filmes determina em grande parte o acabamento superficial da peça de trabalho (ou maquinada). A qualidade cristalina, no caso dos filmes MCD e NCD, influência propriedades como dureza e tenacidade. Os filmes MCD possuem por norma maior qualidade cristalina e por isso maior dureza, no entanto menor tenacidade comparativamente aos filmes NCD [21].

Nos subcapítulos seguintes, as pastilhas de corte de metal duro (WC-7Co) e de metal duro revestidas com TiAlSiN, foram revestidas com monocamadas de diamante nanocristalino (NCD), variando o pré-tratamento com o intuito de verificar qual dos pré-tratamentos apresentados anteriormente no capítulo 4.2 favorece uma melhor adesão do NCD. Fixar a morfologia do revestimento e variar apenas o pré-tratamento, permite diminuir o número de variáveis, facilitando a escolha do pré-tratamento. A escolha pelo revestimento de NCD deve-se à sua maior área de contacto com o substrato, e maior capacidade de preenchimento dos acidentes topográficos do mesmo.

### 4.4.1. Pastilhas de corte de metal duro (WC-7Co)

#### 4.4.1.1. Caracterização microestrutural e química

Como descrito no capítulo anterior, o pré-tratamento químico consistiu no ataque das pastilhas com os reagentes de Murakami e Caro, seguido de riscagem (R) em suspensões de pós de diamante com granulometrias ~6 nm e 0,5-1 µm. O pré-tratamento mecânico consistiu na prensagem isostática das pastilhas a 500 MPa, com as pastilhas envoltas em pós de granulometrias ~6 nm, 0,5-1 µm, 10-20 µm e 40-60 µm. Após estes procedimentos, as pastilhas de metal duro foram revestidas com diamante nanocristalino (NCD), segundo as condições indicadas na Tabela 3 (presente no ponto 3.3 deste trabalho), por um período de 5,5 horas, por HFCVD. Terminada a síntese, as pastilhas revestidas foram inspecionadas visualmente com uma lupa, onde se constatou que de um modo geral todas apresentaram uma superfície homogénea e sem delaminação visível (Figura 47).



Figura 47- Vista principal e de topo das pastilhas revestidas com NCD, submetidas previamente ao prétratamento químico e riscagem (R) (A-B), e prensagem isostática a 500 MPa com diferentes granulometrias de pó de diamante (C-F).

A caracterização por microscopia eletrónica das pastilhas atacadas quimicamente e das pastilhas prensadas demonstra que, de acordo com as condições otimizadas, foi possível obter um filme com uma morfologia superficial e um crescimento característico do diamante NCD para ambos os pré-tratamentos. A espessura dos filmes variou entre 3 e 4 µm, em ambos os casos, o que se enquadra com o estipulado, de modo a não prejudicar o raio da aresta de corte da pastilha (Figuras 48 e 49). A análise por EDS da secção das pastilhas atacadas quimicamente demonstra a diminuição do teor de cobalto até uma profundidade de cerca de 2 µm abaixo da interface do metal duro com o diamante, confirmando a eficácia do ataque químico (Figura 48 C).



Figura 48-Imagens de topo e seção de corte das pastilhas revestidas com NCD submetidas ao prétratamento químico e semeadura com (A): partículas de diamante de granulometria 6 nm; (B): partículas de diamante de granulometria 0,5-1 µm. Análise química da seção de corte e respetivo espectro (C).



Figura 49-Imagens de topo e seção de corte das pastilhas revestidas com NCD submetidas ao prétratamento por prensagem isostática (500 MPa) com partículas de diamante de granulometria: (A): 6 nm; (B): 0,5-1 µm; (C) 10-20 µm e (D) 40-60 µm.

### 4.4.1.2. Testes de Adesão por Indentação

Nos testes de indentação a delaminação do filme é provocada essencialmente pela deformação plástica do substrato [73]. Quando a carga aplicada é suficientemente alta, ocorre a propagação lateral de fissuras entre o substrato e o filme, e consequentemente a sua delaminação.

A inclinação da reta, obtida a partir do gráfico do diâmetro da propagação de fissuras em função da carga aplicada, reflete a facilidade com que as fissuras se propagam. Também é proporcional a 1/G<sub>c</sub>, onde G<sub>c</sub> é taxa de libertação de energia de deformação crítica associada à propagação das fissuras [73]. Assim sendo, declives maiores representam menor resistência à delaminação, pois o seu recíproco é menor. Esta técnica de quantificação da adesão é utilizada por diversos autores, incluindo pelo Grupo de Investigação em Carbono, Materiais Compósitos e Revestimentos Funcionais

do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro [67,71].

Na figura 50 apresentam-se imagens de SEM obtidas após os testes de indentação nas pastilhas de corte de metal duro atacadas quimicamente e revestidas com diamante nanocristalino (NCD).



Figura 50-Imagens de SEM após indentações Rockwell C com cargas de 500 N; 750 N e 1000N, sobre as pastilhas de metal duro revestidas com diamante NCD, submetidas previamente ao pré-tratamento químico e semeadura com pó de diamante de granulometria 6 nm e 0,5-1 µm. A área delaminada é limitada a azul. R representa o raio da circunferência limite da propagação de fissuras.

A partir das imagens de SEM é possível identificar que o revestimento antecedido pelo pré-tratamento químico e riscagem com pó de diamante de granulometria 0,5-1 µm foi o que demonstrou uma menor área delaminação (A<sub>D</sub>) para as cargas de indentação maiores.

A partir das imagens de SEM da figura 50, mediu-se o raio de propagação de fissuras (R) para cada carga, e traçou-se o gráfico do diâmetro de propagação de fissuras do revestimento NCD em função da carga de indentação aplicada (Figura 51).



Figura 51- Gráfico do diâmetro de propagação de fissuras em função da carga de indentação das pastilhas revestidas com NCD, submetidas previamente ao pré-tratamento químico e riscagem (R) (ou semeadura) com pó de diamante de granulometria 6nm e 0,5-1 µm.

A partir do recíproco do declive das retas (Figura 51), é possível concluir que o revestimento antecedido pelo pré-tratamento químico e riscagem com pó de diamante de granulometria 0,5-1 μm, demonstrou uma melhor resistência à delaminação (83 N. μm<sup>-1</sup>). Embora as curvas tenham sido elaboradas a partir de apenas 3 pontos de medição, este resultado é comparável ao que foi obtido por outros autores [71]. F.Almeida et al. obtiveram um valor de resistência à delaminação de 14 N.μm<sup>-1</sup> de filmes de diamante microcristalino (MCD) sobre metal duro submicrométrico com 5.75% de Co [71].

Com base na análise realizada às figuras 50 e 51, é possível ainda inferir que a um maior valor do recíproco do declive corresponde uma menor área delaminação.



Figura 52-Imagens de SEM após indentações Rockwell C com cargas de 500 N; 750 N e 1000N, sobre as pastilhas de metal duro revestidas com diamante NCD, submetidas previamente ao pré-tratamento por prensagem isostática (500 MPa) com partículas de diamante de granulometria 6 nm e 0.5-1 µm. A área delaminada é limitada a azul. R representa o raio da circunferência limite da propagação de fissuras.



Figura 53-Imagens de SEM após indentações Rockwell C com cargas de 500 N; 750 N e 1000N, sobre as pastilhas de metal duro revestidas com diamante NCD, submetidas previamente ao pré-tratamento por prensagem isostática (500 MPa) com partículas de diamante de granulometria 10-20 e 40-60 µm. A área delaminada é limitada a azul. R representa o raio da circunferência limite da propagação de fissuras.

Na figura 52 e 53 apresentam-se imagens de SEM obtidas após os testes de indentação nas pastilhas de corte de metal duro submetidas ao pré-tratamento por prensagem isostática e revestidas com diamante nanocristalino (NCD).

É possível concluir que o revestimento antecedido pelo pré-tratamento por prensagem isostática com pó de diamante de granulometria 0.5-1  $\mu$ m, demonstrou uma menor área delaminação (A<sub>D</sub>) para qualquer valor de carga aplicada.

A partir das imagens de SEM da figura 52 e 53, mediu-se o raio de propagação de fissuras (R) para cada carga, e traçou-se o gráfico do diâmetro de propagação de fissuras do revestimento NCD em função da carga de indentação aplicada (Figura 54).



Figura 54-Gráfico do diâmetro de propagação de fissuras em função da carga de indentação das pastilhas revestidas com NCD, submetidas previamente ao pré-tratamento por prensagem isostática (500 MPa) com diferentes granulometrias de pó de diamante.

A partir do recíproco do declive da reta da figura 54, é possível concluir que o revestimento antecedido pelo pré-tratamento por prensagem isostática com pó de diamante de granulometria 0,5-1  $\mu$ m, obteve o maior valor da resistência à delaminação (15,6 N. $\mu$ m<sup>-1</sup>). Este pré-tratamento foi o que apresentou uma maior adesão, pois, como demonstrado no ponto 4.2.1 deste trabalho, foi o que favoreceu uma maior retenção e densidade de partículas de diamante, possibilitando um maior número de núcleos de crescimento para o filme de diamante, assim como uma melhor ancoragem ao metal duro. No entanto, a resistência à delaminação do pré-tratamento por prensagem isostática com pó de 0,5-1  $\mu$ m (15,6 N. $\mu$ m<sup>-1</sup>), é inferior à do pré-tratamento químico com riscagem de pó de diamante de granulometria 0,5-1  $\mu$ m (83 N. $\mu$ m<sup>-1</sup>).

Apesar da maior densidade de nucleação obtida através da prensagem isostática (como demonstrado no ponto 4.2.1 deste trabalho), muito provavelmente não foi possível atenuar o efeito do cobalto superficial relativamente à catalização de grafite durante a deposição do diamante. Através da sua menor resistência mecânica, a formação desta fase terá conduzido a uma diminuição da adesão na interface filme-substrato [19].

A eliminação superficial do cobalto e a formação de uma superfície rugosa por parte do pré-tratamento químico, tornou-se preponderante na obtenção de uma ancoragem mecânica reforçada entre o filme e o substrato, pois, para além de evitar a grafitização, permitiu uma maior área de contacto entre o revestimento de diamante nanocristalino (NCD) e o metal duro.

# 4.4.2. Pastilhas de metal duro (WC-7Co) revestidas com TiAlSiN

### 4.4.2.1. Caracterização microestrutural e química

As pastilhas de metal duro (WC-7Co) revestidas com TiAlSiN, submetidas previamente ao pré-tratamento de riscagem (ou semeadura), plasma de  $CF_4$  e  $O_2$ , e prensagem isostática a 500 MPa, foram revestidas com NCD por HFCVD, como descrito na Tabela 3 (presente no ponto 3.3 deste trabalho).



Figura 55- Vista principal e de topo das pastilhas revestidas com NCD, submetidas previamente ao prétratamento de semeadura (A-D), plasma CF<sub>4</sub> e  $O_2$  (2 e 4 minutos) (E-H), prensagem isostática a 500 MPa (I-L).

A inspeção visual das amostras (Figura 55) revela que após a deposição de diamante NCD, apenas o pré-tratamento por prensagem isostática (500 MPa) com pó de diamante de granulometria 0,5-1 µm possibilitou o fecho total do revestimento (Figura 55 J). Como demonstrado no ponto 4.2.2. deste trabalho, após o processo de riscagem por via ultrassónica, a densidade de partículas de diamante ancoradas à superfície do TiAlSiN é reduzida, o que está provavelmente associado à elevada dureza, densidade e uma superfície pouco rugosa do TiAlSiN [29]. A juntar a este fator há um ainda mais crítico, o coeficiente de expansão térmica do TiAlSiN (e do metal duro que reveste), que é consideravelmente superior ao do diamante. Daqui decorre que a densidade de núcleos disponíveis para o crescimento de diamante terá sido insuficiente para evitar a delaminação dos filmes. De modo a contornar esta dificuldade, o intuito dos pré-tratamento por plasma de CF<sub>4</sub> e O<sub>2</sub> seria o de aumentar a rugosidade dos filmes de TiAlSiN proporcionando superfícies que proporcionassem uma maior eficácia ao processo de riscagem. No entanto, estes tratamentos não surtiram o efeito desejado como demonstrado no ponto 4.2.2. deste trabalho.

Por seu lado, o pré-tratamento por prensagem isostática com pó de diamante demonstrou um grande impacto no aumento da adesão dos filmes de diamante. A aplicação de uma pressão sobre as partículas do pó diamante, favoreceu o aumento do poder de penetração e alojamento das mesmas na superfície do TiAlSiN. Apesar disto, apenas a prensagem com pó de diamante de granulometria 0,5-1 µm permitiu o fecho e adesão dos revestimentos de diamante. Tal como no caso da prensagem deste pó contra o metal duro não revestido, a dimensão destas partículas revelou ser a mais adequada para permitir uma penetração, alojamento e dispersão adequada das mesmas na superfície do TiAlSiN. No caso das pastilhas prensadas com nanopó de diamante (6 nm), a delaminação do filme esteve provavelmente associada à dificuldade de compactação do pó. O nanopó apresenta baixa densidade, aparentemente devido à elevada adsorção gasosa à superfície das partículas, assim como elevada aglomeração destas, o que dificulta a sua dispersão homogénea durante a prensagem [74].

A caracterização microestrutural da pastilha de metal duro revestida com TiAlSiN e NCD prensada a 500 MPa com pó de diamante de granulometria 0,5-1 µm (Figura 56), revela a obtenção de um filme com uma morfologia superficial característica do diamante NCD. Na vista de secção é possível distinguir o crescimento colunar, característico do TiAlSiN constituído por percentagens baixas de Si [29], e também o crescimento característico do diamante NCD sob a forma de pequenos aglomerados [69]. Além disso, é possível identificar que o filme de NCD apresenta uma espessura de ~3 µm, tal como o revestimento de TiAlSiN, depositado previamente pela empresa PALBIT.

Na análise química feita à secção da pastilha (Figura 57), é possível distinguir o substrato de metal duro, o revestimento de TiAlSiN (mais próximo do substrato) e o revestimento de diamante NCD, bem como identificar os elementos químicos constituintes destes (a presença de silício (Si) no substrato está associada a uma sobreposição com o sinal do tungsténio (W)).

# Prensagem



A	NCD	B NCD 3,5 µm	
		and the second	
		TiAlSiN (HiPIMS)	2,8 µm
		Cat Starts	1000
	5 µm	1275 2012	2 µm

Figura 56- Imagens de SEM em seção de corte e de topo das pastilhas de metal duro revestidas com TiAlSiN e NCD, submetidas previamente ao pré-tratamento por prensagem isostática a 500 MPa com pó de diamante de granulometria 0,5-1 µm (A e B).



Figura 57-Análise química da seção de corte das pastilhas de metal duro revestidas com TiAlSiN e diamante NCD

#### 4.4.2.2. Testes de Adesão por Indentação

Face aos resultados acima expostos, os testes de indentação foram efetuados apenas na pastilha revestida com TiAlSiN e NCD, e submetida ao pré-tratamento por prensagem isostática a 500 MPa com pó de diamante de granulometria 0,5-1 µm (Figura 58).



P (0,5-1 µm) 500 MPa

Figura 58-Imagens de SEM após indentações Rockwell C com cargas de 500 N; 750 N e 1000N, sobre as pastilhas de metal duro revestidas com TiAlSiN e diamante NCD, submetidas previamente ao prétratamento por prensagem isostática (500 MPa) com pó de diamante de granulometria 0,5-1 µm. A área delaminada é limitada a azul. R representa o raio da circunferência limite da propagação de fissuras.

A partir das imagens de SEM da figura 58, mediu-se o raio de propagação de fissuras (R) para cada carga, e traçou-se o gráfico do diâmetro de propagação de fissuras do revestimento NCD em função da carga de indentação aplicada (Figura 59).



Figura 59-Gráfico do diâmetro de propagação de fissuras em função da carga de indentação das pastilhas revestidas com NCD, submetidas previamente ao pré-tratamento por prensagem isostática a 500 MPa com pó de diamante de granulometria 0,5-1 µm.

A partir do recíproco do declive da reta da figura 59, é possível identificar que o revestimento de NCD, antecedido pelo pré-tratamento por prensagem a 500 MPa com pó de diamante de granulometria 0,5-1 µm, demonstrou uma resistência à delaminação de 13,1 N. µm<sup>-1</sup>. Relembrando o valor de 15,6 N. µm<sup>-1</sup>, obtido pelo revestimento de NCD depositado sobre apenas metal duro, submetido previamente pelo mesmo pré-tratamento, é possível concluir que o revestimento de NCD apresenta uma maior resistência à delaminação quando depositado apenas sobre metal duro, do que quando depositado sobre metal duro revestido com TiAlSiN.
### 4.5. Testes de Maquinação da liga Ti-6AI-4V

Os testes de maquinação simulam de forma real o comportamento das pastilhas de corte em serviço. A seleção do material da pastilha, do pré-tratamento e do revestimento, é fulcral para maximizar o tempo de vida das pastilhas, minimizando simultaneamente o seu desgaste. Para avaliação do seu comportamento é necessário caracterizar, após a maquinação, a zona de corte a partir da medição e registo da evolução do desgaste de flanco com tempo. Além disso, a análise química da superfície (EDS) e a visualização da zona do flanco em microscópio eletrónico de varrimento (SEM), permite identificar o tipo de mecanismo de desgaste e delaminação.

Desgastes de flanco elevados, proporcionam um tempo de vida útil muito reduzido. A presença de mecanismos de desgaste, característicos da maquinação da liga Ti-6Al-4V, como por exemplo: adesão, abrasão e difusão química, favorecem o desgaste prematuro da pastilha [57][58].

No sentido de aumentar o desempenho e tempo de vida das pastilhas, torna-se importante a utilização de revestimentos com elevada resistência à oxidação, dureza e resistência mecânica a altas temperaturas, assim como elevada condutividade térmica. Estas propriedades são características de revestimentos como o nitreto de alumínio titânio e silício (TiAISiN) e do diamante CVD [46][8].

Para os testes iniciais de maquinação, as pastilhas de metal duro foram submetidas aos pré-tratamentos que proporcionaram melhor adesão dos filmes de diamante nos testes de indentação. Utilizou-se o pré-tratamento químico com semeadura de pó de diamante de granulometria 0,5-1 µm e a prensagem isostática a 500 MPa com pó de granulometria 0,5-1 µm, nas pastilhas de metal duro. Daqui, definiu-se apenas um pré-tratamento para os testes de maquinação finais.

Nas pastilhas de metal duro revestidas com TiAlSiN, definiu-se o pré-tratamento por prensagem isostática a 500 MPa com pó de diamante de granulometria 0,5-1 µm, como o único para os testes de maquinação finais.

### 4.5.1. Teste iniciais

Após a triagem efetuada no capítulo anterior, tendo como principal critério a adesão dos revestimentos de diamante, os testes iniciais de maquinação tiveram como objetivo selecionar qual dois pré-tratamentos (químico com semeadura de pó de diamante de granulometria 0,5-1 µm ou prensagem isostática a 500 MPa com pó de granulometria 0,5-1 µm) seria o mais indicado para revestir as pastilhas de metal duro utilizadas nos testes de maquinação finais. O revestimento de diamante nanocristalino (NCD) manteve-se para ambas as pastilhas e foram utilizadas as seguintes condições de corte, com fluido de refrigeração/lubrificação: V<sub>c</sub>= 90 m/min;  $a_p$ = 0,4 mm;  $f_n$ =0,15 mm/rev. Na figura 60 pode ver-se a zona do flanco das pastilhas de metal duro revestidas com NCD, após 5 e 25 minutos de maquinação.



Figura 60-Imagens de SEM do estado do revestimento de diamante nanocristalino (NCD) nos primeiros 5 e últimos 25 minutos, das pastilhas de metal duro submetidas previamente ao pré-tratamento químico e riscagem com pó diamante de granulometria 0,5-1  $\mu$ m, e pré-tratamento por prensagem isostática a 500 MPa com pó de diamante de granulometria 0,5-1  $\mu$ m.

É possível visualizar, a partir da figura 60, que tanto ao fim dos primeiros 5 como dos últimos 25 minutos, o revestimento de NCD da pastilha submetida previamente ao prétratamento por prensagem, acabou por delaminar. Por outro lado, o revestimento de NCD da pastilha submetida ao pré-tratamento químico, apresentou um bom comportamento ao longo do tempo, mantendo sempre a adesão ao metal duro à medida que o desgaste do flanco foi progredindo. Como tal, este foi o pré-tratamento escolhido para aplicar às pastilhas de metal duro sem revestimento de TiAlSiN, para os testes de maquinação finais.

#### 4.5.2. Testes finais

Definido os pré-tratamentos para as pastilhas de corte de metal duro (WC-7Co) e metal duro revestidas com TiAlSiN, avaliou-se o impacto da utilização de diamante nanocristalino (NCD), microcristalino (MCD) e bicamada (MCD-NCD), na resistência ao desgaste do flanco. Para estes testes, as condições de corte foram alteradas na tentativa de replicar tanto quanto possível a realidade industrial. Para tal foi utilizado um fluido de refrigeração/lubrificação, e adotaram-se as seguintes condições: V<sub>c</sub>= 110 m/min;  $a_p$ = 0,4 mm; f<sub>n</sub>=0,15 mm/rev.

Na figura 61 visualiza se os resultados obtidos dos testes finais de maquinação das pastilhas de corte de metal duro sem revestimento (Sem Rev), revestidas com TiAlSiN, com diamante microcristalino (MCD), nanocristalino (NCD), e bicamada (MCD-NCD). A partir das imagens da figura 61, mediu-se a evolução do comprimento máximo do desgaste do flanco (VB<sub>Bmax</sub>) com o tempo, e traçou-se o gráfico presente na figura 62. Da observação da figura 62 verificar-se que a pastilha de metal duro sem revestimento (Sem Rev) apresentou um maior desgaste do flanco ao longo do tempo, comparativamente às pastilhas revestidas. Este resultado está de acordo com o facto das pastilhas de corte de metal duro sem revestimento serem a escolha padrão para a maquinação de ligas de titânio como a Ti-6AI-4V, até velocidades de 60 m/min [61]. Para velocidades de corte mais altas, como a que se utilizou (110 m/min), a sua vida útil tornase limitada, devido ao aumento do desgaste por difusão química [57]. A presença tanto dos revestimentos de diamante (MCD, NCD e bicamada), como do TiAlSiN, favoreceu o aumento da resistência à oxidação, o que proporcionou um menor desgaste do flanco. Quanto às pastilhas revestidas, verificou-se que ao final dos 15 minutos a pastilha revestida com diamante microcristalino (MCD) foi a que demonstrou um menor desgaste do flanco, comparativamente aos outros revestimentos. Em comparação com o revestimento de NCD, esta menor taxa de desgaste poderá ser explicada com base na maior estabilidade química do MCD. A oxidação do diamante ocorre em dois passos, e é regulada sobretudo pela concentração de oxigénio e pela temperatura. O primeiro passo é a amorfização do diamante, com transformação do carbono com hibridização sp<sup>3</sup> cristalino em sp<sup>3</sup> amorfo, ou em carbono com hibridização sp<sup>2</sup>. Seguidamente ocorre a transformação destas estruturas intermédias em produtos gasosos, CO e/ou CO<sub>2</sub> [75]. Uma vez que o NCD já possui uma maior fração de carbono sp<sup>2</sup> face ao MCD, é mais propenso ao fenómeno de oxidação, o que terá contribuído para uma maior taxa de desgaste das pastilhas com este revestimento. Embora o potencial dos revestimentos de TiAlSiN para a maquinação da liga Ti-6Al-4V tenha sido demonstrado por vários autores [62,76], neste caso tal não se verificou. O desempenho do revestimento de

TiAlSiN depende essencialmente da sua microestrutura. Propriedades como a resistência à oxidação, estabilidade térmica e resistência ao desgaste a altas temperaturas, dependem da percentagem de alumínio e de silício (6-10 at.%) presente no filme, essencial para que adquira a estrutura de nanocompósito. Esta estrutura tem a capacidade de mitigar a propagação de fissuras ao longo do revestimento e de inibir a difusão tanto do oxigénio, como de elementos metálicos, aumentando assim a resistência à oxidação a altas temperaturas do TiAlSiN, e diminuindo o desgaste do flanco [62,65,66]. Como demonstrado anteriormente, o TiAlSiN utilizado neste trabalho não exibe essas características, caracterizando-se por uma estrutura colunar típica de TiAlSiN com baixa percentagem de silício.



Figura 61-Imagens de SEM da evolução do desgaste de flanco e do topo da pastilha de metal duro sem revestimento (Sem Rev), das pastilhas revestidas com TiAlSiN, diamante nanocristalino (NCD), diamante microcristalino (MCD), e bicamada (MCD-NCD).



Figura 62-Gráfico da evolução do desgaste máximo do flanco (VB<sub>Bmax</sub>) da pastilha de corte de metal duro sem revestimento (Sem Rev), e das pastilhas revestidas com diamante microcristalino (MCD), nanocristalino (NCD), bicamada (MCD-NCD) e TiAlSiN.

A figura 63 apresenta os principais mecanismos de desgaste identificados nas pastilhas de metal duro revestidas por diamante nanocristalino (NCD), microcristalino (MCD), bicamada (MCD-NCD) e TiAlSiN.

Da observação da figura 63, é possível concluir que os principais mecanismos de desgaste que aturam sobre as pastilhas foram: adesão e abrasão. Estes mecanismos são também os principais identificados por outros autores em ferramentas de corte de metal duro após a maquinação da liga Ti-6AI-4V a velocidades de corte entre 60-120 m/min [77,78]. Para além dos mecanismos de desgaste por abrasão e adesão, é possível identificar na pastilha de metal duro revestida com TiAISiN o mecanismo de desgaste por atrito. As alterações que estes mecanismos provocaram na superfície das pastilhas foram caracterizadas por EDS (Figura 64, 65, 66 e 67).



Figura 63-Mecanismos de degaste do flanco das pastilhas de metal duro revestidas com NCD (A), MCD (B), bicamada (MCD-NCD) (C), e TiAlSiN (D) após torneamento da liga Ti-6Al-4V a 110 m/min.

A figura 64 apresenta os resultados obtidos da análise química feita a três zonas diferentes da pastilha de metal duro revestida com TiAlSiN, após 15 minutos de torneamento da liga Ti-6Al-4V.

Conforme se pode verificar na figura A1 em anexo, observa-se no ponto 1 a presença maioritária de titânio (Ti), bem como de alumínio (AI), resultante do desgaste por adesão, com agregação da liga Ti-6AI-4V à superfície da pastilha. A presença de tungsténio (W) revela que o revestimento de TiAISiN já não estava presente, pelo que a função de corte estava apenas a ser desempenhada pelo substrato de metal duro. No ponto 2, a condição da superfície é idêntica, sendo possível detetar apenas o W e Ti. No ponto 3 o revestimento de TiAISiN não foi afetado pelo desgaste do flanco, o que é confirmado tanto visualmente, como pela ausência do W e a presença de picos correspondeste aos elementos de AI, Ti e Si, do revestimento de TiAISiN. A identificação dos elementos de P e Na advém do líquido de refrigeração/lubrificação utilizado durante a maquinação.



Revestimento	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3
TiAlSiN	Ti; Al; W	Ti; W	Ti; Al; Si; Na; P

Figura 64-Imagem de SEM e análise química (EDS) em 3 pontos do flanco da pastilha de corte de metal duro revestida com TiAlSiN após torneamento da liga Ti-6AI-4V a 110 m/min.

Na figura 65 apresenta-se os resultados obtidos da análise química realizada à pastilha de metal duro revestida com NCD.

Conforme se pode verificar na figura A2 em anexo, observa-se no ponto 1 a presença de Ti e Al devido à adesão do material da liga de Ti-6Al-4V à pastilha. Apesar do carbono ser um elemento demasiado leve para que a sua quantificação por EDS seja credível, a sua total ausência evidencia o desgaste por completo do revestimento de diamante nessa zona, com a função de corte a ser apenas desempenhada pelo substrato.

No ponto 2 a situação é semelhante, mas, a presença de W, assim como de Co, revela que uma menor quantidade de material da liga Ti-6Al-4V aderiu à superfície, ou que a diminuição do sinal do Ti e do Al se deve à sua difusão no metal duro.

No ponto 3, o filme de NCD ainda está presente, sendo possível identificar a presença de carbono, e também de W, que poderá ter várias origens como fraturas no filme, redução da sua espessura ou resíduos resultantes do desgaste da ferramenta.



Revestimento	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3
NCD	Ti; Al	Ti; Al; W; Co	C; W

Figura 65-Imagem de SEM e análise química (EDS) em 3 pontos do flanco da pastilha de corte de metal duro revestida com NCD após torneamento da liga Ti-6AI-4V a 110 m/min.

A figura 66 apresenta os resultados obtidos da análise química da pastilha de metal duro revestida com MCD.

A análise química do ponto 1 (Figura A3 em anexo), revela a presença de Ti e Al devido à adesão do material da liga de Ti-6AI-4V à pastilha. A ausência total de C evidencia o desgaste por completo do revestimento de MCD nessa zona, com a função de corte a ser apenas desempenhada pelo substrato.

No ponto 2, a condição da superfície é idêntica, sendo possível detetar apenas o Al e Ti.

No ponto 3, o filme de MCD ainda está presente, sendo possível identificar a presença de carbono, e também de W, que poderá ter várias origens como fraturas no filme, redução da sua espessura ou resíduos resultantes do desgaste da ferramenta. A presença de Ti e AI, evidencia a presença de resíduos de desgaste provindos da liga de Ti-6AI-4V.



Revestimento	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3
MCD	Ti; Al	Ti; Al	Ti; Al; C; W; Na; P

Figura 66-Imagem de SEM e análise química (EDS) em 3 pontos do flanco da pastilha de corte de metal duro revestida com MCD após torneamento da liga Ti-6AI-4V a 110 m/min.

A figura 67 apresenta os resultados obtidos da análise química realizada à pastilha de metal duro revestida com bicamada (MCD-NCD).

A análise química do ponto 1 (Figura A4 em anexo), revela a presença de Ti e Al devido à adesão do material da liga de Ti-6Al-4V à pastilha. A ausência de C evidência o desgaste por completo do revestimento de bicamada de diamante nessa zona, com a função de corte a ser apenas desempenhada pelo substrato.

No ponto 2 a situação é semelhante, mas, a presença de W, assim como de Co, revela que uma menor quantidade de material da liga Ti-6Al-4V aderiu à superfície, ou que a diminuição do sinal do Ti e do Al se deve à sua difusão no metal duro.

No ponto 3, o filme de bicamada ainda se encontra presente, como é possível verificar visualmente, e a partir da presença de C no espetro.

É possível concluir, a partir da análise química (EDS) realizada às três zonas diferentes das pastilhas de corte revestidas com TiAlSiN, NCD, MCD e bicamada (MCD-NCD), que

ao fim dos 15 minutos de maquinação e segundo as condições de corte utilizadas, ambos os revestimentos foram eliminados nas zonas onde o desgaste de flanco atuou, deixando assim a função de corte apenas para o substrato de metal duro. Além disso, foi possível verificar a presença de uma grande quantidade de Ti e Al nos vários espetros, confirmando a presença do mecanismo de desgaste por adesão, tipicamente presente em pastilhas de corte após a maquinação de ligas de titânio, como a Ti-6AI-4V [59].



Revestimento	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3
Bicamada (MCD-NCD)	Ti; Al	Ti; Al; W; Co	C; W; P

Figura 67-Imagem de SEM e análise química (EDS) em 3 pontos do flanco da pastilha de corte de metal duro revestida com bicamada (MCD-NCD) após torneamento da liga Ti-6AI-4V a 110 m/min.

Tal como as pastilhas com revestimentos monocamada, as pastilhas com revestimentos bicamada também foram sujeitas a testes de maquinação com o intuito de avaliar o efeito da combinação entre TiAlSiN e diamante. Foram testadas diferentes combinações utilizando o revestimento de TiAlSiN na camada interna e o NCD na camada externa, e vice-versa. Apesar do bom desempenho do revestimento de MCD demonstrado anteriormente, não foi possível conjugá-lo com revestimento de TiAlSiN, como é visível na figura 68. A delaminação do MCD nesta configuração foi atribuída a tensões de origem térmica, uma vez que a temperatura de deposição do MCD é superior em 100°C à do NCD.



MCD

Figura 68-Delaminação do revestimento de diamante microcristalino (MCD) sobre a pastilha de metal duro revestida com TiAlSiN.

Na figura 69 visualiza-se os resultados obtidos dos testes finais de maguinação das pastilhas de corte de metal duro revestidas com bicamada (TiAlSiN-NCD) e bicamada (NCD-TiAlSiN). A partir das imagens da figura 69, mediu-se a evolução do comprimento máximo do desgaste do flanco (VB<sub>Bmax</sub>) com o tempo, e traçou-se o gráfico presente na figura 70.

Da observação da figura 70, é possível identificar que a utilização de revestimentos bicamada, quer o TiAlSiN como revestimento mais externo ou interno, não trouxe vantagens relativamente à diminuição do desgaste do flanco ao final de 15 minutos. Pelo contrário, ambas as pastilhas apresentaram um maior desgaste de flanco, comparativamente à pastilha revestida apenas por TiAlSiN. A possível explicação reside no facto de, como é visível nas imagens de SEM da figura 69, em ambas as pastilhas revestidas pelos dois revestimentos (NCD-TiAlSiN e TiAlN-NCD), o revestimento mais externo acabou por delaminar mesmo sem a ação do desgaste do flanco. A delaminação do revestimento mais externo revelou uma baixa adesão quer do NCD ao TiAlSiN, quer do TiAlSiN ao NCD, o que consequentemente favoreceu o aumento do atrito por ação dos resíduos provindos do revestimento delaminado, levando a maior desgaste do flanco.



Figura 69-Imagens de SEM da evolução do desgaste de flanco e do topo das pastilhas de metal duro revestidas com TiAlSiN, TiAlSiN e diamante nanocristalino (TiAlSiN-NCD) e ao contrário (NCD- TiAlSiN).



Figura 70-Gráfico da evolução do desgaste máximo de flanco (VB<sub>Bmax</sub>) das pastilhas de metal duro revestidas com TiAlSiN, TiAlSiN e diamante nanocristalino (TiAlSiN-NCD), e ao contrário (NCD-TiAlSiN).

A figura 71 apresenta os principais mecanismos de desgaste identificados nas pastilhas de metal duro revestidas com bicamada de NCD-TiAlSiN (A), e TiAlSiN-NCD (B). Da observação da figura 71, é possível concluir que os principais mecanismos de desgaste que atuaram sobre as pastilhas revestidas com bicamada (adesão e abrasão), foram os mesmo que atuaram sobre as pastilhas revestidas com monocamada.

As alterações que estes mecanismos provocaram na superfície das pastilhas foram caracterizadas por EDS (Figura 72 e 73).



Figura 71-Mecanismos de degaste do flanco das pastilhas de metal duro revestida com NCD-TiAlSiN (A) e revestida com TiAlSiN-NCD (B) após torneamento da liga Ti-6Al-4V a 110 m/min.

A figura 72 apresenta os resultados obtidos da análise química realizada a três zonas diferentes da pastilha de metal duro revestida com TiAlSiN-NCD, após 15 minutos de torneamento da liga Ti-6Al-4V.

A análise química do ponto 1 (Figura A5 em anexo), revela a presença maioritária de Ti seguido de AI, proveniente da adesão do material da liga Ti-6AI-4V à pastilha. A presença de um pico de grande intensidade de W, revela que tanto o revestimento de diamante NCD como de TiAISiN foi eliminado, pelo que a função de corte estava apenas a ser desempenhada pelo substrato de metal duro.

No ponto 2, é possível identificar picos de grande intensidade correspondentes aos elementos de AI, Si e Ti, provenientes do revestimento de TiAlSiN, pois, como é visível na imagem de SEM, o desgaste de flanco não atingiu aquela zona, e por isso o revestimento de TiAlSiN manteve-se intacto. No entanto, na mesma zona, é possível verificar que o revestimento de NCD acabou por delaminar.

No ponto 3, é possível identificar picos correspondentes aos elementos de Ti e C. Como é visível na imagem de SEM, o revestimento de NCD não delaminou, pelo que C provém do mesmo. O Ti provém de algum material da liga Ti-6AI-4V que ali se tenha alojado.



Revestimento	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3
Bicamada (TiAlSiN-NCD)	Ti; Al; W	Ti; Al; Si	Ti; C

Figura 72-Imagem de SEM e análise química (EDS) em 3 pontos do flanco da pastilha de corte de metal duro revestida com TiAlSiN-NCD após torneamento da liga Ti-6Al-4V a 110 m/min.

A figura 73 apresenta os resultados obtidos da análise química realizada à pastilha de metal duro revestida com NCD-TiAlSiN.

A análise química do ponto 1 (Figura A6 em anexo), revela a presença maioritária de Ti seguido de AI, proveniente da adesão do material da liga Ti-6AI-4V à pastilha. Além disso, tanto o revestimento de TiAISiN como o de NCD foram eliminados, sendo possível confirmar visualmente, como também a partir da ausência de C e Si no espectro.

No ponto 2 é possível identificar picos correspondentes aos elementos: C, W, Co, Al e Ti. Como é visível na imagem de SEM, a zona 2 foi afetada pelo desgaste de flanco, pelo que a presença de C se deve a pequenos resíduos de desgaste do revestimento de NCD que ali tenham ficado. A presença dos elementos de W e Co, aficam a ideia de que ambos os revestimento foram eliminados, pelo que a função de corte estava a ser desempenhada apenas pelo substrato de metal duro. A presença dos elementos de Ti e Al provêm da liga maquinada.

No ponto 3 é possível identificar picos correspondentes aos elementos de W, C, Al e Ti. Na imagem de SEM é possível verificar, que apesar daquela zona não ter sido afetada pelo desgaste de flanco, o revestimento de TiAlSiN delaminou, mantendo-se apenas o revestimento de NCD ligado ao metal duro. A presença em simultâneo de carbono, e também de W, poderá ter várias origens como fraturas no filme, redução da sua espessura ou resíduos resultantes do desgaste da ferramenta.



Revestimento	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3
Bicamada (NCD-TiAlSiN)	Ti; Al	Ti; Al; W; Co; C	Ti; Al; W; C

Figura 73-Imagem de SEM e análise química (EDS) em 3 pontos do flanco da pastilha de corte de metal duro revestida com NCD-TiAISiN após torneamento da liga Ti-6AI-4V a 110 m/min.

É possível concluir, a partir da análise química (EDS) realizada às três zonas diferentes das pastilhas de corte revestidas com TiAlSiN-NCD e NCD-TiAlSiN, que ao fim dos 15 minutos de maquinação e segundo as condições de corte utilizadas, ambos os revestimentos foram eliminados nas zonas onde o desgaste de flanco atuou, deixando assim a função de corte apenas para o substrato de metal duro. Além disso, é possível verificar que mesmo nas zonas não atingidas pelo desgaste do flanco, o revestimento mais externo acabou por delaminar em ambas as pastilhas. Foi ainda possível verificar a presença de uma grande quantidade de Ti e Al nos vários espetros, confirmando a presença do mecanismo de desgaste por adesão, tipicamente presente em pastilhas de corte após a maquinação de ligas de titânio como a Ti-6Al-4V [59].

Neste trabalho demonstrou-se que os revestimentos bicamada TiAlSiN/NCD, com o NCD como camada externa, conferem um maior tempo de vida às pastilhas de torneamento em comparação com as pastilhas em que se inverte esta arquitetura, o que estará associado à maior afinidade química entre o TiAlSiN e a liga de Ti-6Al-4V. Ainda assim, ambos os revestimentos apresentaram taxas de desgaste superiores às obtidas com a pastilha de metal duro não revestida e com os revestimentos monocamada, provavelmente devido à menor espessura e menor acumulação de tensões destes últimos. A pastilha revestida com monocamada de MCD apresentou a menor taxa de desgaste alcançada durante os ensaios de torneamento. Este comportamento deriva não só da dureza e resistência ao desgaste intrínseco do diamante, como também da sua estabilidade química. A diminuição da taxa de desgaste em cerca de 25%, face às pastilhas não revestidas confirma o potencial dos revestimentos de MCD para a maquinação da liga de Ti-6Al-4V.

# **CAPÍTULO 5**

CONCLUSÃO

## 5. Conclusão

Este trabalho teve como objetivo o desenvolvimento e caracterização de revestimentos de diamante depositados por HFCVD sobre pastilhas de corte de metal duro (WC-7Co) não revestidas, assim como de pastilhas revestidas com TiAlSiN. Estas ferramentas de torneamento foram utilizadas para a maquinação da liga Ti-6Al-4V usada em componentes aeronáuticos. No sentido de aumentar a resistência ao desgaste e prolongar o tempo de vida das pastilhas, utilizaram-se revestimentos de diamante microcristalino (MCD), nanocristalino (NCD) e bicamada (MCD-NCD).

De forma aumentar a compatibilidade da superfície das pastilhas com os revestimentos de diamante, estas foram submetidas a vários pré-tratamentos. No caso das pastilhas de metal duro não revestidas, o pré-tratamento químico e riscagem (ou semeadura) com pó de diamante de granulometria 0.5-1 µm favoreceu a maior adesão do diamante ao metal duro. Em comparação com pré-tratamento por prensagem isostática a 500 MPa com pós de diamante de granulometria 6nm, 0.5-1, 10-20 e 40-60 µm, este prétratamento possibilitou a eliminação do cobalto superficial e a formação de uma superfície rugosa, o que se tornou fundamental no aumento da ancoragem mecânica e prevenção de grafitização na interface filme-substrato. Isto foi comprovado nos ensaios de adesão por indentação Rockwell C, em que se registou uma resistência à delaminação de 83 N. µm<sup>-1</sup>, e na maguinação da liga Ti-6AI-4V com velocidade de corte moderada (V<sub>c</sub>) (90 m/min), onde se demonstrou que o revestimento de NCD antecedido por este pré-tratamento manteve a adesão ao metal duro à medida que o desgaste do flanco foi progredindo. No caso das pastilhas revestidas com TiAlSiN, o pré-tratamento de prensagem isostática com pó de diamante de granulometria 0.5-1 µm foi o único que possibilitou a adesão dos revestimentos de diamante. Comparativamente com os pós de 6nm, 10-20 e 40-60 µm, esta foi a granulometria que possibilitou uma maior densidade de partículas de diamante à superfície do TiAlSiN, assegurando assim uma elevada densidade de nucleação durante o crescimento do filmes de diamante por HFCVD. Nos testes de adesão o revestimento de NCD antecedido por este prétratamento registou uma resistência à delaminação de 13,1 N. µm<sup>-1</sup>. Sendo assim, selecionou-se, no caso das pastilhas de metal duro sem revestimento, o pré-tratamento químico e riscagem com pó de diamante de granulometria 0.5-1 µm, e no caso das pastilhas revestidas com TiAlSiN, o pré-tratamento por prensagem isostática com pó de 0.5-1 µm para os testes de maquinação finais.

Com base nos pré-tratamentos otimizados, revestiram-se as pastilhas para os testes de maquinação finais com filmes de MCD, NCD e bicamada, em que se aumentou a

### Conclusão

velocidade de corte (Vc) de 90 para 110 m/min, na tentativa de replicar tanto quanto possível a realidade industrial. Nestes testes, demonstrou-se que a pastilha revestida com monocamada de MCD apresentou a menor taxa de desgaste alcançada durante os ensaios de torneamento (VB<sub>Bmax</sub>= 0,354 mm ao fim de 15 minutos). Este comportamento deriva não só da dureza e resistência ao desgaste intrínseco do diamante, como também da sua estabilidade química. A diminuição da taxa de desgaste em cerca de 25%, face à pastilha não revestida confirma o potencial dos revestimentos de MCD para a maquinação da liga de Ti-6AI-4V. No caso das pastilhas revestidas por bicamadas, demonstrou-se que o revestimento constituído por TiAlSiN como camada interna e NCD como camada externa, conferiu uma maior resistência ao desgaste em comparação com a pastilha em que se inverte esta arquitetura (VB<sub>Bmax</sub>=0,443 e 0,585 mm ao fim de 15 minutos, respetivamente), o que estará associado à maior afinidade química entre o TiAlSiN e a liga de Ti-6Al-4V. Ainda assim, este revestimento apresentou taxas de desgaste superiores às obtidas pela pastilha de metal duro não revestida e com os revestimentos monocamada, provavelmente devido à menor espessura do filme e menor acumulação de tensões destes últimos.

Observou-se que os principais mecanismos de desgaste identificados após a maquinação da liga Ti-6AI-4V foram adesão e abrasão

Com este trabalho demonstrou-se que o revestimento de MCD apresenta um enorme potencial para maquinação da liga de Ti-6AI-4V a velocidades de corte altas (110 m/min), pelo que futuramente o desempenho deste revestimento poderá ser ainda melhorado com base no refinamento do pré-tratamento das pastilhas de metal duro, assim como da microestrutura do filme de MCD.

Esta página foi intencionalmente deixada com esta frase.

# **CAPÍTULO 6**

## **TRABALHO FUTURO**

## 6. Trabalho Futuro

Com base nos resultados alcançados, sugerem-se as seguintes propostas para trabalhos futuros:

- Aumentar a percentagem de Silício (Si) e alumínio (Al) no revestimento de TiAlSiN, de forma a promover o crescimento característico de num nanocompósito, e com isto avaliar a sua resistência ao desgaste.
- Combinar a utilização do pré-tratamento químico com o pré-tratamento por prensagem isostática com pó de diamante de granulometria 0,5-1 µm, pois, para além de remover o agente grafitizante (cobalto) e aumentar a rugosidade superficial, seria possível introduzir um maior número de pontos por onde o diamante pudesse ancorar e crescer sobre o metal duro.
- Avaliar a possibilidade de aumento da espessura dos revestimentos, mantendo as tensões de origem térmicas baixas, e sem afetar a geometria das pastilhas.
- Utilizar revestimentos intermédios que permitam uma melhor compatibilização entre os coeficientes de expansão térmica do metal duro e diamante, e TiAlSiN e diamante;
- Revestir as pastilhas de metal duro com multicamadas, alternando entre diamante microcristalino (MCD) e nanocristalino (NCD), e avaliar a sua resistência ao desgaste do flanco.

# REFERÊNCIAS

### Referências

- R. M'Saoubi, D. Axinte, S.L. Soo, C. Nobel, H. Attia, G. Kappmeyer, S. Engin, W.M. Sim, CIRP Ann. - Manuf. Technol. 64 (2015) 557–580.
- [2] S. Kumar, N.P. Padture, Metallurgical Design and Industry, Springer International Publishing, Cham, 2018.
- [3] K. Bobzin, CIRP J. Manuf. Sci. Technol. 18 (2017) 1–9.
- [4] A. Saini, B.S. Pabla, S.S. Dhami, Proc. Inst. Mech. Eng. Part B J. Eng. Manuf. 230 (2016) 1977–1989.
- [5] S. Chinchanikar, S.K. Choudhury, Meas. J. Int. Meas. Confed. 55 (2014) 536–548.
- [6] C.M. Fernandes, A.M.R. Senos, Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 29 (2011) 405–418.
- [7] S. Ferro, J. Mater. Chem. 12 (2002) 2843–2855.
- [8] R.S. Balmer, J.R. Brandon, S.L. Clewes, H.K. Dhillon, J.M. Dodson, I. Friel, P.N. Inglis, T.D. Madgwick, M.L. Markham, T.P. Mollart, N. Perkins, G.A. Scarsbrook, D.J. Twitchen, A.J. Whitehead, J.J. Wilman, S.M. Woollard, J. Phys. Condens. Matter 21 (2009).
- J.R. Balmer, R SBrandon, S.L. Clewes, H.K. Dhillon, J.M. Dodson, I. Friel, P.N. Inglis, T.D.
  Madgwick, M.L. Markham, T.P. Mollart, N. Perkins, G.A. Scarsbrook, D.J. Twitchen, A.J.
  Whitehead, J.J. Wilman, S.M. Woollard, J. Phys. Condens. Matter 21 (2009) 364221.
- [10] D. Das, R.N. Singh, D. Das, R.N. Singh, Int. Mater. Rev. 52 (2013) 29–64.
- [11] S. Muhl, J.M. Méndez, Diam. Relat. Mater. 8 (1999) 1809–1830.
- [12] R. Polini, M. Barletta, G. Rubino, S. Vesco, Adv. Mater. Sci. Eng. 2012 (2012) 1–14.
- [13] E. Salgueiredo, M. Amaral, M.A. Neto, A.J.S. Fernandes, F.J. Oliveira, R.F. Silva, Vaccum 85 (2011) 701–704.
- [14] M. Bataineh, S. Khatami, J. Asmussen, J. Mater. Process. Technol. 169 (2005) 26–37.
- [15] J.E. Butler, A. V. Sumant, Chem. Vap. Depos. 14 (2008) 145–160.
- [16] F.A. Almeida, M.M. Maru, M. Shabani, F.J. Oliveira, R.F. Silva, C.A. Achete, Wear 302 (2013) 1370–1377.
- [17] M. Amaral, M.M. Maru, S.P. Rodrigues, C.P. Gouvêa, R.M. Trommer, F.J. Oliveira, C.A. Achete, R.F. Silva, Tribol. Int. 89 (2015) 72–77.
- [18] K. Bobzin, CIRP J. Manuf. Sci. Technol. 18 (2017) 1–9.
- [19] A.K. Mehlmann, S. Berger, A. Fayer, S.F. Dirnfeld, M. Bamberger, Y. Avigal, A. Hoffman, R. Porath, Diam. Relat. Mater. 3 (1994) 805–809.
- [20] J.Z. N K M'Sirdi, J. Phys. IV 5 (1982) C5-5491-C5-5503.
- [21] G. Yan, Y. Wu, D. Cristea, F. Lu, Y. Wang, D. Zhao, M. Tierean, L. Liu, Results Phys. 13 (2019) 102303.
- [22] M. Shabani, J. Sacramento, F.J. Oliveira, R.F. Silva, Coatings 7 (2017) 1–13.
- [23] Q. Zhang, Z. Wu, Y. Xu, Q. Wang, L. Chen, K.H. Kim, Surf. Coatings Technol. 378 (2019)

125022.

- [24] U. Schleinkofer, C. Czettl, C. Michotte, Coating Applications for Cutting Tools, Elsevier Ltd, Reutte, 2014.
- [25] J. Yi, S. Chen, K. Chen, Y. Xu, Q. Chen, C. Zhu, L. Liu, Ceram. Int. 45 (2019) 474–480.
- [26] L. Chen, Y.X. Xu, Y. Du, Y. Liu, Thin Solid Films 592 (2015) 207–214.
- [27] Q. Zhang, Y. Xu, T. Zhang, Z. Wu, Q. Wang, Surf. Coatings Technol. 356 (2018) 1–10.
- [28] G. Li, L. Li, M. Han, S. Luo, J. Jin, L. Wang, J. Gu, H. Miao, Metals (Basel). 9 (2019) 1–16.
- [29] D. Yu, C. Wang, X. Cheng, F. Zhang, Thin Solid Films 517 (2009) 4950–4955.
- [30] van Sanden, R. Severens, J. Bastiaanssen, D. Schram, J. Bastiaanssen, Surf. Coatings Technol. 174 (2003) 408–415.
- [31] Y.Y. Chang, S.M. Yang, Thin Solid Films 518 (2010) S34–S37.
- [32] L. Chen, K.K. Chang, Y. Du, J.R. Li, M.J. Wu, Thin Solid Films 519 (2011) 3762–3767.
- [33] A. Vyas, W.O. Wong, A. Vyas, J. Mater. Educ. Vyas Wong J. Mater. Educ. 39 (2017) 43– 581.
- [34] U. Helmersson, M. Lattemann, J. Bohlmark, A.P. Ehiasarian, J.T. Gudmundsson, Thin Solid Films 513 (2006) 1–24.
- [35] M. Samuelsson, D. Lundin, K. Sarakinos, F. Björefors, B. Wälivaara, H. Ljungcrantz, U. Helmersson, J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film. 30 (2012) 031507.
- [36] D. Lundin, K. Sarakinos, J. Mater. Res. 27 (2012) 780–792.
- [37] K. Sarakinos, J. Alami, S. Konstantinidis, Surf. Coatings Technol. 204 (2010) 1661–1684.
- [38] A. Billard, F. Maury, P. Aubry, F. Balbaud-Célérier, B. Bernard, F. Lomello, H. Maskrot, E. Meillot, A. Michau, F. Schuster, Comptes Rendus Phys. 19 (2018) 755–768.
- [39] M. Shaat, Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures 104 (2018) 42–48.
- [40] M. Guimarães, Deposição e Caracterização de Filmes Finos de CrN Depositados Por Diferentes Processos de Magnetron Sputtering, Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, 2017.
- [41] T. Shimizu, H. Komiya, T. Watanabe, Y. Teranishi, H. Nagasaka, K. Morikawa, M. Yang, Surf. Coatings Technol. 250 (2014) 44–51.
- [42] J.T. Gudmundsson, N. Brenning, D. Lundin, U. Helmersson, J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film. 30 (2012) 030801.
- [43] E. Lewin, D. Loch, A. Montagne, A.P. Ehiasarian, J. Patscheider, Surf. Coatings Technol. 232 (2013) 680–689.
- [44] G. Erkens, R. Cremer, T. Hamoudi, K.D. Bouzakis, I. Mirisidis, S. Hadjiyiannis, G. Skordaris,
  A. Asimakopoulos, S. Kombogiannis, J. Anastopoulos, K. Efstathiou, Surf. Coatings Technol. 177–178 (2004) 727–734.
- [45] E. Uhlmann, B. Stawiszynski, C. Leyens, S. Heinze, F. Sammler, Procedia CIRP 46 (2016) 591–594.
- [46] G. Li, J. Sun, Y. Xu, Y. Xu, J. Gu, L. Wang, K. Huang, K. Liu, L. Li, Surf. Coatings Technol. 353

(2018) 274–281.

- [47] J. Liu, S.S. Zhu, X. Deng, J.Y. Liu, Z.P. Wang, Z. Qu, Acta Metall. Sin. (English Lett. 33 (2020) 459–470.
- [48] J. Martan, P. Beneš, Thermochim. Acta 539 (2012) 51–55.
- [49] E. Salgueiredo, M. Amaral, F.A. Almeida, A.J.S. Fernandes, F.J. Oliveira, R.F. Silva, Surf. Coatings Technol. 236 (2013) 380–387.
- [50] B.D. Beake, J.L. Endrino, C. Kimpton, G.S. Fox-Rabinovich, S.C. Veldhuis, Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 69 (2017) 215–226.
- [51] P. Santos, Tecnologia CAM Aplicada No Fabrico Por Fresagem de Componentes Mecânico, Dissertação de Mestrado, Instituto Superior de Engenharia de Coimbra, 2013.
- [52] P. Davim, Modern Machining Technology A Pratical Guide, Woodhead publishing, Cambridge, 2011.
- [53] A. V. Antsev, Mater. Today Proc. 19 (2019) 2148–2151.
- [54] J.P. Davim, "Machining Fundamentals and Recent Advances," Springer International Publishing, Londres, 2008.
- [55] International Standard ISO 3685, Tool Life Testing with Single-Point Turning Tools, 1993.
- [56] M. Peters, J. Kumpfert, C.H. Ward, C. Leyens, Adv. Eng. Mater. 5 (2003) 419–427.
- [57] V. Tebaldo, L. Kilpi, H. Ronkainen, M. Giulia, Tribol. Int. 123 (2018) 71–80.
- [58] M. Akmal, K.S.E. Layegh, I. Lazoglu, A. Akgün, Ç. Yavaş, Procedia CIRP 58 (2017) 596–600.
- [59] J.P. Davim, Machining of Titanium Alloys, Springer International Publishing, Londres, 2014.
- [60] C. Bandapalli, B.M. Sutaria, D.V. Prasad Bhatt, K.K. Singh, Procedia CIRP 77 (2018) 626– 629.
- [61] B. Srinivasan, M.S. Ramachandra Rao, B.C. Rao, J. Phys. D. Appl. Phys. 50 (2017) 015302.
- [62] X. Sui, G. Li, X. Qin, H. Yu, X. Zhou, K. Wang, Q. Wang, Ceram. Int. 42 (2016) 7524–7532.
- [63] V. Tebaldo, L. Kilpi, H. Ronkainen, M.G. Faga, Tribol. Int. 123 (2018) 71–80.
- [64] J. García, V. Collado Ciprés, A. Blomqvist, B. Kaplan, Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 80 (2019) 40–68.
- [65] T. Chen, Z. Xie, F. Gong, Z. Luo, Z. Yang, Appl. Surf. Sci. 314 (2014) 735–745.
- [66] S. Veprek, M.G.J. Veprek-Heijman, P. Karvankova, J. Prochazka, Thin Solid Films 476 (2005) 1–29.
- [67] F.A. Almeida, M. Amaral, F.J. Oliveira, A.J.S. Fernandes, R.F. Silva, Vacuum 81 (2007) 1443–1447.
- [68] F.A. Almeida, M. Amaral, F.J. Oliveira, R.F. Silva, Diam. Relat. Mater. 15 (2006) 2029– 2034.
- [69] T.S. Yang, J.Y. Lai, C.L. Cheng, M.S. Wong, Diam. Relat. Mater. 10 (2001) 2161–2166.
- [70] M. Ali, M. Ürgen, Appl. Surf. Sci. 257 (2011) 8420–8426.

- [71] F.A. Almeida, E. Soares, A.J.S. Fernandes, J. Sacramento, R.F. Silva, F.J. Oliveira, Vacuum 85 (2011) 1135–1139.
- [72] S. Prawer, R.J. Nemanich, Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci. 362 (2004) 2537– 2565.
- [73] K. Mallika, R. Komanduri, Wear 224 (1999) 245–266.
- [74] N.A. Rubinkovskii, D.P. Shornikov, A. V. Tenishev, A.G. Zaluzhnyi, A.G. Zholnin, Glas. Ceram. (English Transl. Steklo i Keramika) 76 (2019) 94–98.
- [75] J.Y. Howe, L.E. Jones, a N. Cormack, Alfred Sch. Ceram. Eng. Mater. Sci. Univ. (2001) 1– 5.
- [76] S. Carvalho, N.M.G. Parreira, M.Z. Silva, A. Cavaleiro, L. Rebouta, Wear 274–275 (2012) 68–74.
- [77] V. Tebaldo, L. Kilpi, H. Ronkainen, M.G. Faga, Tribol. Int. 123 (2018) 71–80.
- [78] A. Pramanik, G. Littlefair, Mach. Sci. Technol. 19 (2015) 1–49.

Esta página foi intencionalmente deixada com esta frase.

# ANEXOS

## Anexos



Figura A1-Análise química (EDS) em 3 pontos do flanco da pastilha de corte de metal duro revestida com TiAlSiN após torneamento da liga Ti-6Al-4V a 110 m/min.



Figura A2-Análise química (EDS) em 3 pontos do flanco da pastilha de corte de metal duro revestida com NCD após torneamento da liga Ti-6AI-4V a 110 m/min.



Figura A3-Análise química (EDS) em 3 pontos do flanco da pastilha de corte de metal duro revestida com MCD após torneamento da liga Ti-6AI-4V a 110 m/min.



Figura A4-Análise química (EDS) em 3 pontos do flanco da pastilha de corte de metal duro revestida com bicamada (MCD-NCD) após torneamento da liga Ti-6AI-4V a 110 m/min.



Figura A5-Análise química (EDS) em 3 pontos do flanco da pastilha de corte de metal duro revestida com bicamada de TiAlSiN-NCD após torneamento da liga Ti-6Al-4V a 110 m/min.



Figura A6-Análise química (EDS) em 3 pontos do flanco da pastilha de corte de metal duro revestida com bicamada de NCD-TiAlSiN após torneamento da liga Ti-6Al-4V a 110 m/min.