



Universidade de Aveiro

2021

**BRUNO MANUEL
PEREIRA CANCELA**

**APLICAÇÃO DE REVESTIMENTOS PVD EM
MATERIAIS POLIMÉRICOS**



Universidade de Aveiro
2021

**BRUNO MANUEL
PEREIRA CANCELA**

**APLICAÇÃO DE REVESTIMENTOS PVD EM
MATERIAIS POLIMÉRICOS**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Mecânica, realizada sob a orientação científica do Professor Doutor Victor Fernando Santos Neto e da Doutora Paula Alexandrina de Aguiar Pereira Marques, do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Aveiro, e orientação empresarial da Doutora Margarida Isabel dos Santos Amaral, diretora do departamento de Investigação e Desenvolvimento da empresa Prirev.

O júri

Presidente

Doutor Duncan Paul Fagg

Investigador Principal em Regime Laboral, Universidade de Aveiro

Vogal – Arguente Principal

Professor Doutor João André da Costa Tedim

Professor Auxiliar em Regime Laboral, Universidade de Aveiro

Vogal – Co-Orientadora

Doutora Margarida Isabel dos Santos Amaral

Diretora de I&D, Prirev – Surface Technology

agradecimentos

Ao Professor Victor Neto e à Professora Paula Marques pela orientação e disponibilidade para a realização desta dissertação.

À Doutora Margarida Amaral, diretora do departamento de Investigação e Desenvolvimento da empresa Prirev, pela orientação do estágio curricular e por todo o apoio e conhecimento transmitido.

À empresa Prirev pelo acolhimento do estágio e disponibilização de recursos e equipamentos para a realização das deposições e caracterizações que constam deste trabalho e a todos os colaboradores que apoiaram o meu percurso.

À empresa JPrior pela injeção dos provetes para a produção das amostras alvo de estudo.

Aos meus pais por todo o esforço e sacrifício em prol da minha formação.

Aos meus irmãos, Tiago, Diana e Mariana pelo apoio e presença constantes.

À minha namorada Joana, pelo incentivo e suporte nesta importante caminhada.

palavras-chave

PVD, *Sputtering*, Arco Catódico, HiPIMS, ABS, cromagem galvânica, crômio hexavalente, REACH, nitreto de crômio

resumo

O presente trabalho resulta do estágio curricular em parceria com a empresa Prirev e pretende analisar e avaliar a viabilidade de um novo conceito de revestimento em substratos poliméricos que se propõe a ser uma alternativa ao processo de cromagem galvânica.

O estudo compreendeu três etapas distintas, sendo que se procurou, na primeira e segunda fases, perceber o desempenho da tipologia de processos usados pela empresa (*Sputtering* e Arco Catódico), o efeito do tempo de deposição da camada de CrN e a viabilidade da conjugação de diferentes tecnologias de deposição nas diversas camadas do mesmo revestimento. Na terceira fase, fez-se uso da tecnologia de HiPIMS para procurar incrementar a resistência à abrasão do revestimento proposto. Os filmes foram caracterizados com o conjunto de testes e medições usualmente realizados pela empresa na validação dos seus processos. Destaque para a medição das coordenadas de cor $L^*a^*b^*$, medição de espessura, teste de *cross-cut* e ensaio de resistência à abrasão. Em algumas deposições, foi ainda realizada a medição comparativa de rugosidade e a aferição da resistência à corrosão (nevoeiro salino).

Todos os filmes depositados apresentaram boa adesão, aspeto metálico e resistência à corrosão. Contudo, os filmes depositados por *Sputtering* apresentam tonalidade mais escura face à cromagem convencional. No que respeita ao Arco Catódico, os filmes de CrN também têm uma tonalidade distante, mas os filmes metálicos de Cr têm uma cor muito próxima ao pretendido.

O grande desafio deste trabalho prendeu-se com a resistência à abrasão, uma vez que os primeiros filmes depositados revelavam o substrato após poucas dezenas de ciclos de teste. Apesar de não se ter alcançado o objetivo proposto pela empresa, a introdução da tecnologia de HiPIMS permitiu a obtenção de uma resistência sete vezes superiores às obtidas através dos processos atuais (Arco Catódico e *Sputtering*).

keywords

PVD, Sputtering, Cathodic Arc, HiPIMS, ABS, chrome plating, hexavalent chromium, REACH, chromium nitride

abstract

The present work results from the curricular internship at Prirev company and intends to analyze and evaluate the viability of a new coating concept on polymeric substrates that proposes to be an alternative to the galvanic chrome plating process.

The study had three distinct stages. In the first and second phase, the aim was to understand the performance of the typology of processes used by the company (Sputtering and Cathodic Arc), the effect of CrN layer deposition time and the feasibility of combining different deposition technologies in the different layers of the same coating. In the third phase, HiPIMS technology was used to increase the abrasion resistance of the proposed coating.

The coatings were characterized with a set of tests and measurements used by the company in the validation of its processes, such as the measurement of Lab color coordinates, thickness measurement, cross-cut and abrasion resistance test. In some depositions, a comparative roughness measurement and an evaluation of corrosion resistance (salt spray) were also carried out.

All deposited films showed good adhesion, metallic appearance and corrosion resistance. However, the films deposited by Sputtering are darker compared to conventional chrome plating. As for the Cathode Arc, the CrN films also have a distant color, but the metallic Cr films are very close to what was intended.

The biggest challenge of this work was the abrasion resistance since the first deposited films exposed the substrate after a few test cycles. Although the objective proposed by the company was not reached, the introduction of the HiPIMS technology allowed obtaining a superior resistance (seven times) compared to be one obtained through traditional processes (Sputtering and Cathodic Arc).

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS	III
ÍNDICE DE TABELAS	V
NOMENCLATURA.....	VII
ABREVIATURAS.....	VIII
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	1
1.1 Enquadramento.....	1
1.2 Apresentação da empresa acolhedora	2
1.3 Objetivos	4
1.4 Conteúdos da Dissertação.....	5
CAPÍTULO 2 - ESTADO DA ARTE.....	6
2.1 Materiais poliméricos	6
2.2 Injeção de polímeros.....	10
2.3 Cromagem galvânica	11
2.3.1 O processo	11
2.3.2 Cr (VI) – Efeitos nocivos.....	14
2.3.3 Regulamento REACH.....	15
2.3.4 Alternativas ao processo de cromagem	16
2.4 PVD.....	18
2.4.1 Evaporação catódica	19
2.4.2 Pulverização Catódica (<i>Sputtering</i>)	20
2.4.3 HiPIMS	23
2.5 Fotopolimerização de resinas	26
CAPÍTULO 3 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL E MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO	28
3.1 Metodologia de abordagem ao problema	28
3.2 Materiais.....	29
3.2.1 Substrato alvo de estudo - ABS	29
3.2.2 Deposição dos filmes finos por PVD	29
3.2.2.1 Gases.....	29
3.2.2.2 Alvos de crómio	30
3.2.2.3 <i>Basecoat</i>	31
3.3 Métodos de produção de amostras	31
3.3.1 Provetes	31
3.3.2 Processo de injeção	32
3.3.3 Preparação da superfície pré-PVD.....	33
3.3.3.1 Limpeza	33
3.3.3.2 Ionização.....	33
3.3.3.3 Aplicação do <i>basecoat</i>	33
3.4 Deposição PVD.....	35
3.4.1 Equipamentos.....	35
3.4.2 Ensaio realizados	37
3.4.2.1 Fase 1 – Validação de conceito.....	38
3.4.2.2 Fase 2 – Otimização da deposição.....	39
3.4.2.3 Fase 3 – Aumento da resistência à abrasão	40
3.5 Métodos de caracterização	45
3.5.1 Caracterização ótica.....	45
3.5.2 Medição de espessura e rugosidade.....	47
3.5.3 Teste de adesão - <i>Cross-cut</i>	49
3.5.4 Ensaio de resistência à abrasão	51

3.5.5 Ensaio de resistência à corrosão (nevoeiro salino neutro).....	52
CAPÍTULO 4 – ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	54
4.1 Provede de ensaio	54
4.2 Aplicação do <i>basecoat</i>	54
4.3 Aplicação PVD	56
4.3.1 Fase 1 – Validação de conceito	56
4.3.1.1 Análise visual	56
4.3.1.2 Medição das coordenadas de cor.....	58
4.3.1.3 Ensaio de <i>cross-cut</i>	59
4.3.1.4 Medição de espessura.....	60
4.3.1.5 Ensaio de abrasão	62
4.3.1.6 Ensaio de corrosão (nevoeiro salino)	64
4.3.1.7 Análise global – Fase 1.....	66
4.3.2 Fase 2.....	66
4.3.2.1 Análise Visual	67
4.3.2.2 Medição das Coordenadas de Cor	68
4.3.2.3 Ensaio de Cross-cut.....	68
4.3.2.4 Medição de Espessura	68
4.3.2.5 Ensaio de Abrasão.....	70
4.3.2.6 Ensaio de corrosão (nevoeiro salino)	70
4.3.2.7 Análise global – Fase 2.....	71
4.3.3 Fase 3 - Aumento da resistência à abrasão.....	72
4.3.3.1 Influência da variação do tempo de deposição.....	73
4.3.3.2 Influência da variação do fluxo de Argon (Ar).....	75
4.3.3.3 Influência da variação do fluxo de Azoto (N ₂)	78
4.3.3.4 Influência da variação do valor da tensão de polarização	80
4.3.3.5 Influência da variação da potência de pico.....	83
4.3.3.6 Versão Final.....	85
4.3.3.7 Análise global – Fase 3.....	88
4.4 Aplicação em produtos finais	89
5. CONCLUSÃO.....	90
5.1 Trabalho desenvolvido	90
5.2 Propostas de trabalhos futuros	92
6. REFERÊNCIAS	94

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 – Constituição do grupo empresarial PRIFER [2].....	2
Figura 1.2 – Exemplos de revestimentos decorativos aplicados pela empresa [3].....	3
Figura 1.3 – Exemplos de revestimentos funcionais aplicados pela empresa [3].....	3
Figura 1.4 – Vista aérea da empresa [2].....	4
Figura 1.5 – Representação esquemática do revestimento multicamada alternativo à cromagem galvânica.....	4
Figura 2.1 – Cadeias de um polímero semi-cristalino (adaptada de [7]).....	7
Figura 2.2 – Monómeros (ABS) (à esquerda) e SAN e polibutadieno (à direita) (adaptada de [10]).....	9
Figura 2.3 – Diagrama de uma máquina injetora (adaptada de [7]).....	10
Figura 2.4 – Diagrama de um molde fechado, à esquerda, e aberto, à direita (adaptada de [7])...	11
Figura 2.5 – Esquema representativo do processo de eletrodeposição (adaptada de [14]).....	12
Figura 2.6 – Representação esquemática do processo de cromagem (adaptada de [16]).....	12
Figura 2.7 – Camadas de um ABS cromado (adaptada de [17]).....	14
Figura 2.8 – Efeito do Cr (VI) nas células humanas (adaptada de [19]).....	14
Figura 2.9 – Representação esquemática de uma câmara de vácuo com tecnologia de arco catódico (adaptada de [29]).....	19
Figura 2.10 – Diagrama do processo de pulverização catódica [30].....	20
Figura 2.11 – Princípio de funcionamento do processo de pulverização catódica assistida por magnetron (adaptada de [31]).....	21
Figura 2.12 – Processo “unbalanced” (a) e b)) e “balanced” (c)) (adaptada de [32]).....	22
Figura 2.13 – Modos de funcionamento unipolar e bipolar (adaptada de [32]).....	22
Figura 2.14 – Representação do processo de histerese (adaptada de [33]).....	23
Figura 2.15 – Exemplificação da diferença de deposição entre HiPIMS (em cima) e <i>Sputtering</i> DC (em baixo) (adaptada de [35]).....	24
Figura 2.16 – Evolução da tensão e da corrente HiPIMS (adaptada de [37]).....	24
Figura 2.17 – Comparação do coeficiente de desgaste de deposição por <i>Sputtering</i> e por HiPIMS (adaptada de [38]).....	25
Figura 2.18 – Estudos da taxa de deposição de HiPIMS em relação à taxa de <i>Sputtering</i> DC para vários materiais (adaptado de [39]).....	26
Figura 2.19 – Polimerização de resinas epóxi (em cima) e acrílicas (em baixo) [41].....	27
Figura 3.1 – Principais objetivos da dissertação.....	28
Figura 3.2 – Fases do processo de produção das amostras.....	31
Figura 3.3 – Simulação dos provetes para testes de deposição.....	32
Figura 3.4 – Unidade de aplicação do <i>basecoat</i>	34
Figura 3.5 – Forno de cura por UV.....	35
Figura 3.6 – Representação do equipamento de deposição [47].....	36
Figura 3.7 – Equipamento de deposição instalado na Prirev.....	36
Figura 3.8 – Caracterizações e análises realizadas.....	45
Figura 3.9 – Espaço de cores CIELAB tridimensional [49].....	46
Figura 3.10 – Espectrofotómetro portátil.....	46
Figura 3.11 – Zona de medição.....	46
Figura 3.12 – Esquema simplificado do funcionamento de um perfilómetro ótico [50].....	48
Figura 3.13 – Perfilómetro ótico.....	48
Figura 3.14 – Chapa com transição para medição de espessura.....	48
Figura 3.15 – Componentes para realização do teste de <i>cross-cut</i> [51].....	49
Figura 3.16 – Equipamento de Abrasão.....	51
Figura 3.17 – Câmara de Nevoeiro Salino.....	53
Figura 4.1 – Provede de ensaio, em ABS.....	54
Figura 4.2 – Zonas de diferentes rugosidades.....	54
Figura 4.3 – Peça com deformação provocada pelo processo de cura no forno UV.....	55
Figura 4.4 – Comparação entre provetes sem aplicação de <i>basecoat</i> (à esquerda) e com aplicação (à direita).....	55
Figura 4.5 – Exemplo de amostras do ensaio 1.1.....	57

Figura 4.6 – Exemplo de amostras do ensaio 1.2	57
Figura 4.7 – Exemplo de amostras do ensaio 1.3	57
Figura 4.8 – Exemplo de amostras do ensaio 2.1	57
Figura 4.9 – Exemplo de amostras do ensaio 2.2	57
Figura 4.10 – Exemplo de amostras do ensaio 2.3	58
Figura 4.11 – Resultados do ensaio de <i>cross-cut</i> (fase 1- <i>Sputtering</i>).....	59
Figura 4.12 – Resultados do ensaio de <i>cross-cut</i> (fase 1 - Arco Catódico)	60
Figura 4.13 – Realização do ensaio de resistência à abrasão	63
Figura 4.14 – Disposição das peças na câmara de Nevoeiro Salino	65
Figura 4.15 – Exemplo de amostras do ensaio 3.1	67
Figura 4.16 – Exemplo de amostras do ensaio 3.2	67
Figura 4.17 – Exemplo de amostras do ensaio 3.3	67
Figura 4.18 – Exemplo de amostras do ensaio 3.4	67
Figura 4.19 – Resultados dos ensaios de <i>cross-cut</i> (fase 2).....	68
Figura 4.20 – Evolução da resistência ao desgaste com o aumento do tempo da fase de CrN	74
Figura 4.21 – Evolução da resistência ao desgaste com a variação do fluxo de Árgon na fase de CrN	77
Figura 4.22 – Evolução da resistência ao desgaste com a variação do fluxo de Azoto na fase de CrN	79
Figura 4.23 – Evolução da resistência ao desgaste com a variação da tensão de polarização	82
Figura 4.24 – Evolução da resistência ao desgaste com a variação do valor da potência de pico.	84
Figura 4.25 – Diferentes relevos e diferentes acabamentos das amostras.....	86
Figura 4.26 – Aplicação da última versão do estudo da tecnologia HiPIMS, em produtos da indústria automóvel, em a), e da indústria sanitária, em b)	89
Figura 4.27 – Aplicação da versão a terminar em Cr por Arco Catódico, em produtos da indústria automóvel, em a), e da indústria sanitária, em b).....	89

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.1 – Áreas de atuação da empresa PRIREV.....	3
Tabela 2.1 – Características genéricas de termoplásticos, termoendurecíveis e elastômeros (adaptado de [7])	7
Tabela 2.2 – Exemplos de termoplásticos amorfos e semi-cristalinos [5].....	8
Tabela 2.3 – Principais processos de transformação dos polímeros [8].....	8
Tabela 2.4 – Principais características do ABS (adaptado de [7], [10]).....	9
Tabela 2.5 – Etapas do processo de cromagem (adaptado de [10], [16]).....	13
Tabela 2.6 – Etapas do regulamento REACH (adaptada de [20]).....	15
Tabela 2.7 – Resumo das principais alternativas ao processo de cromagem (adaptada de [13], [22], [23], [24] [25]).....	16
Tabela 3.1 – Principais características do ABS MP220 [42]	29
Tabela 3.2 – Propriedades do Árgon e do Azoto (a 21°C e a 101.32 kPa) [43], [44].....	30
Tabela 3.3 – Composição do alvo de Cr (Arco Elétrico) [45].....	30
Tabela 3.4 – Composição do alvo de Cr (<i>Sputtering</i>) [46].....	31
Tabela 3.5 – Principais parâmetros do processo de injeção dos provetes	32
Tabela 3.6 – Parâmetros alvo de afinação na aplicação do <i>basecoat</i>	34
Tabela 3.7 – Parâmetros variáveis no forno de cura UV.....	35
Tabela 3.8 – Principais características do equipamento de deposição.....	36
Tabela 3.9 – Principais características das fontes de alimentação.....	37
Tabela 3.10 – Apresentação esquemática das fases do estudo	38
Tabela 3.11 – Deposições realizadas com a tecnologia de <i>Sputtering</i> na fase 1	39
Tabela 3.12 – Deposições realizadas com a tecnologia de Arco Catódico na fase 1	39
Tabela 3.13 – Ensaios de variação do tempo de deposição no processo de <i>Sputtering</i>	40
Tabela 3.14 – Deposição com as tecnologias de <i>Sputtering</i> e Arco Catódico no mesmo revestimento	40
Tabela 3.15 – Parâmetros alvo de estudo na fase 3 de ensaios.....	40
Tabela 3.16 – Parâmetros gerais na série de ensaios a).....	42
Tabela 3.17 – Tempo de deposição da fase de CrN de cada um dos ensaios da série a)	42
Tabela 3.18 – Parâmetros gerais na série de ensaios b).....	42
Tabela 3.19 – Fluxo de Árgon em cada um dos ensaios da série b)	42
Tabela 3.20 – Parâmetros gerais na série de ensaios c)	43
Tabela 3.21 – Fluxo de Azoto em cada um dos ensaios da série c).....	43
Tabela 3.22 – Parâmetros gerais na série de ensaios d).....	44
Tabela 3.23 – Valor da tensão de polarização de cada um dos ensaios da série d)	44
Tabela 3.24 – Parâmetros gerais na série de ensaios e).....	44
Tabela 3.25 – Valores de tensão e corrente definidos para cada ensaio da série e).....	45
Tabela 3.26 – Coordenadas de cor de uma peça cromada	47
Tabela 3.27 – Material para o ensaio de cross-cut.....	49
Tabela 3.28 – Seleção da dimensão da lâmina [51].....	49
Tabela 3.29 – Procedimento do teste de <i>cross-cut</i> [51]	50
Tabela 3.30 – Classificação da adesão após o <i>cross-cut</i> [51]	50
Tabela 3.31 – Parâmetros do ensaio de abrasão.....	52
Tabela 3.32 – Parâmetros do ensaio de nevoeiro salino	53
Tabela 4.1 – Coordenadas de cor dos ensaios 1.1, 1.2 e 1.3.....	58
Tabela 4.2 – Coordenadas de cor dos ensaios 2.1, 2.2 e 2.3.....	58
Tabela 4.3 – Espessuras dos ensaios da fase 1 (<i>Sputtering</i>)	61
Tabela 4.4 – Espessuras dos ensaios da fase 1 (Arco Catódico).....	61
Tabela 4.5 – Resultados da resistência à abrasão dos ensaios da fase 1 (<i>Sputtering</i>).....	63
Tabela 4.6 – Resultados da resistência à abrasão dos ensaios da fase 1 (Arco Catódico).....	64
30.....	64
Tabela 4.7 – Resultados da resistência à corrosão dos ensaios da fase 1 (<i>Sputtering</i>).....	65
Tabela 4.8 – Resultados da resistência à corrosão dos ensaios da fase 1 (Arco Catódico).....	65
Tabela 4.9 – Avaliação global das soluções testadas na fase 1	66

Tabela 4.10 – Coordenadas de cor dos ensaios 3.1, 3.2, 3.3 e 3.4	68
Tabela 4.11 – Espessuras dos ensaios da fase 2	69
Tabela 4.12 – Resultados da resistência à abrasão dos ensaios da fase 2.....	70
Tabela 4.13 – Resultados da resistência à corrosão dos ensaios da fase 2.....	71
Tabela 4.14 – Avaliação global das soluções testadas na fase 2	72
Tabela 4.15 – Resultados dos ensaios de variação do tempo de deposição da fase de CrN	73
Tabela 4.16 – Registo da variação da temperatura nos ensaios 4.1 a 4.6	75
Tabela 4.17 – Resultados dos ensaios de variação do fluxo de Ar na fase de CrN.....	76
Tabela 4.18 – Registo da variação da temperatura nos ensaios 5.1 a 5.10	78
Tabela 4.19 – Resultados dos ensaios de variação do fluxo de N2 na fase de CrN.....	78
Tabela 4.20 – Registo da variação da temperatura nos ensaios 6.1 a 6.11	80
Tabela 4.21 – Resultados dos ensaios de variação do valor da tensão de polarização	81
Tabela 4.22 – Registo da variação da temperatura nos ensaios 7.1 a 7.10	83
Tabela 4.23 – Registo do valor de potência de pico.....	83
Tabela 4.24 – Resultados dos ensaios de variação do valor da potência de pico	84
Tabela 4.25 - Registo da variação da temperatura nos ensaios 8.1 a 8.8	85
Tabela 4.26 – Parâmetros de ensaio usados na versão final.....	86
Tabela 4.27 – Resultados dos ensaios de caracterização da versão final.....	86
Tabela 4.28 – Imagens da superfície em 5 zonas da amostra ABS, da amostra ABS+PVD e da amostra ABS+ <i>Basecoat</i> +PVD	87
Tabela 4.29 – Valores de rugosidade (Sa) em 5 zonas da amostra ABS, da amostra ABS+PVD e da amostra ABS+ <i>Basecoat</i> +PVD	88

NOMENCLATURA

Símbolo	Definição	Unidades
Al	Símbolo químico do Alumínio	
Ar	Símbolo químico do Árgon	
As	Símbolo químico do Arsénio	
Bi	Símbolo químico do Bismuto	
C	Símbolo químico do Carbono	
Cr	Símbolo químico do elemento Crómio	
Cr (III)	Crómio no estado de oxidação +3 (trivalente)	
Cr (IV)	Crómio no estado de oxidação +4	
Cr (V)	Crómio no estado de oxidação +5	
Cr (VI)	Crómio no estado de oxidação +6 (hexavalente)	
CrN	Fórmula química do Nitreto de Crómio	
Cu	Símbolo químico do Cobre	
Fe	Símbolo químico do Ferro	
HCl	Fórmula química do Ácido Clorídrico	
I	Intensidade de corrente	A
N	Símbolo químico do Azoto	
N ₂	Fórmula química do diazoto	
Ni	Símbolo químico do Níquel	
NaCl	Fórmula química do Cloreto de Sódio	
NaOH	Fórmula química do Hidróxido de Sódio	
O	Símbolo químico do Oxigénio	
P	Potência	kW
Pb	Símbolo químico do Chumbo	
S	Símbolo químico do Enxofre	
Sb	Símbolo químico do Antimónio	
Si	Símbolo químico do Silício	
Sn	Símbolo químico do Estanho	
L*,a*,b*	Coordenadas de cor (Espaço CIELab)	
WS ₂	Dissulfureto de Tungsténio Modificado	

ABREVIATURAS

ABS	Acrilonitrilo-butadieno-estireno
B2B	<i>Business-to-business</i> (Serviço de empresa para empresa)
CAE	Código de Atividade Económica
CCD	Dispositivo de carga acoplada
CVD	<i>Chemical Vapor Deposition</i> (Deposição química a partir da fase de vapor)
ECHA	Agência Europeia das Substâncias Químicas
HiPIMS	<i>High-power impulse magnetron sputtering</i> (pulverização catódica pulsada de alta potência)
ISO	Organização Internacional de Normalização
PC	Polycarbonato
PECVD	<i>Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition</i> (Deposição química de vapor assistida por plasma)
PMMA	Polimetilmetacrilato
PVD	<i>Physical Vapor Deposition</i> (Deposição Física a partir da Fase de Vapor)
REACH	<i>Registration, Evaluation, Authorisation of Chemicals</i> (Registo, avaliação e autorização de substâncias químicas)
SAN	Estireno-acrilonitrilo
UE	União Europeia
UV	Radiação ultravioleta

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

1.1 Enquadramento

O crescimento da indústria dos plásticos nas últimas décadas levou a que se intensificassem alguns processos produtivos com especial foco no aumento da produtividade e redução de custos. Um caminho importante que tem tornado as empresas mais competitivas e com uma capacidade de resposta mais eficiente. Contudo, esse caminho, nem sempre se pautou pelas melhores e mais sustentáveis práticas o que fez com que muitos processos fossem crescendo e intensificando-se sobre pressupostos prejudiciais ao meio ambiente e à saúde dos trabalhadores.

Um dos casos mais preocupantes de processo nocivo está relacionado com a cromagem galvânica. Trata-se de um dos métodos mais utilizados para metalizar polímeros, sendo transversal a muitas e variadas indústrias (automóvel, metalúrgica, sanitária, etc.). No entanto, este processo eletrolítico tem associados alguns problemas devido à utilização do crómio hexavalente (Cr (VI)), um composto de elevada toxicidade para o ser humano e com efeito nefasto nos ecossistemas.

A entrada em vigor, em 2007, do regulamento REACH, por parte da União Europeia, veio impor maior controlo e restrições à utilização de substâncias nocivas. Um importante passo na proteção do ambiente e dos operadores industriais, mas que se constituiu como um enorme desafio para muitas empresas, uma vez que defende a abolição de processos com crómio hexavalente [1].

Tornou-se, assim, fundamental investigar e desenvolver alternativas sustentáveis que permitam manter a qualidade dos produtos atuais, mas que reduzam o impacto no meio ambiente e nas pessoas. E foi, segundo esta tônica, que a empresa Prirev (empresa acolhedora do estágio curricular) identificou uma vertente de negócio onde poderá acrescentar um importante contributo - o revestimento de peças poliméricas através do processo de PVD (deposição física a partir da fase de vapor, do inglês *physical vapor deposition*) como alternativa ao atual processo de cromagem galvânica.

O PVD é um processo inovador e não poluente, sendo caracterizado pelo baixo consumo de matérias-primas, com pouco desperdício e sem formação de compostos ou resíduos tóxicos. Apesar das primeiras referências ao processo datarem da década de 60, só recentemente começou a surgir e a destacar-se nas principais indústrias.

A Prirev tem 20 anos de experiência na deposição de filmes PVD funcionais e decorativos. Porém, grande parte desse percurso foi feito em substratos metálicos, com especial foco

no aço inoxidável. Mais recentemente, a empresa realizou importantes ações de investigação e desenvolvimento que permitiram iniciar o revestimento de peças plásticas cromadas. Contudo, o revestimento de peças não cromadas é um desafio acrescido porque, para além da natural exigência das indústrias às quais a empresa propõe apresentar alternativas, trata-se de um substrato com baixa condutividade elétrica e com uma temperatura de transição vítrea inferior às temperaturas normalmente usadas nos processos de deposição por PVD.

Caso consiga implementar o novo conceito, a Prirev irá reforçar a sua competitividade nacional e internacional.

1.2 Apresentação da empresa acolhedora

A empresa Prirev foi fundada em 2001, em Vagos-Aveiro, com a designação de Prirev – Equipamentos e Revestimentos Técnicos, Lda, tendo como objeto social o tratamento e revestimento de materiais (CAE 25610). Atualmente, pertence ao grupo PRIFER (figura 1.1) que conta com mais de 700 trabalhadores e uma faturação anual a rondar os 90M€.



Figura 1.1 – Constituição do grupo empresarial PRIFER [2].

A Prirev trata-se de uma empresa B2B que oferece serviços de revestimentos funcionais e decorativos por PVD tendo, também, disponível outro tipo de serviços como a aplicação do lubrificante sólido WS2 e a modificação das superfícies com variados acabamentos. No que respeita ao PVD, tem disponível duas tecnologias de deposição – deposição por evaporação por Arco Catódico e pulverização catódica (*Sputtering*).

A tabela 1.1 resume as principais aplicações e mercados de referência para a empresa, sendo apresentados exemplos de revestimentos decorativos e funcionais nas figuras 1.2 e 1.3, respetivamente.

Tabela 1.1 – Áreas de atuação da empresa PRIREV.

PVD Decorativo	PVD Funcional
Cutelaria de mesa	Moldes de injeção
Canivetes	Ferramentas de corte
Relojoaria e joalharia	Ferramentas de estampagem
Acessórios de casa de banho	Normalizados
Ferragens	
Decoração e mobiliário	
Acessórios de desporto	

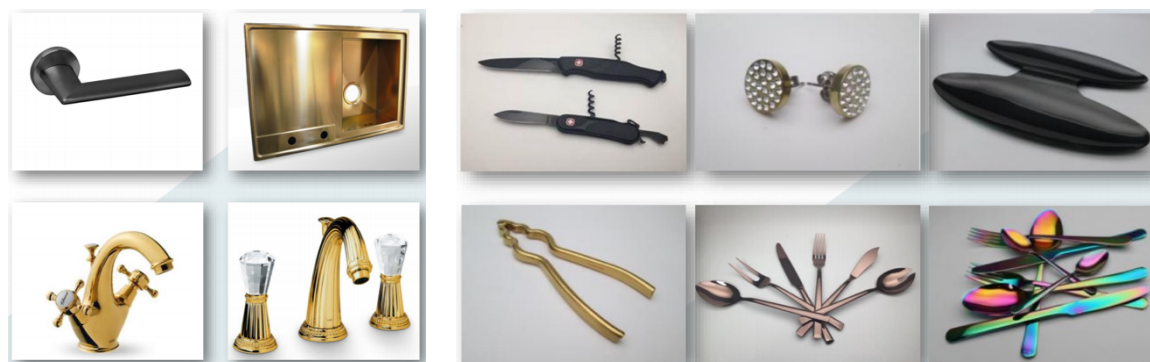


Figura 1.2 – Exemplos de revestimentos decorativos aplicados pela empresa [3].

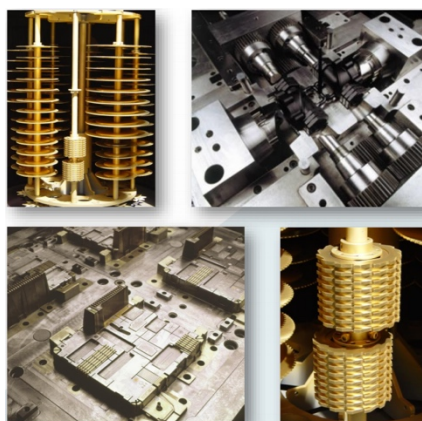


Figura 1.3 – Exemplos de revestimentos funcionais aplicados pela empresa [3].

Atualmente, a Prirev tem uma área de aproximadamente 4000 m² edificadas num total de 8000 m² e emprega cerca de 120 trabalhadores. Tem crescido de forma sustentada no mercado nacional, mas, também, no mercado internacional o que revela a qualidade dos revestimentos aplicados e o valor acrescentado ao produto final.

A figura 1.4 apresenta a vista aérea da empresa.



Figura 1.4 – Vista aérea da empresa [2].

1.3 Objetivos

Este trabalho, realizado na forma de estágio curricular, teve como principal motivação aferir a possibilidade do novo conceito de processo, proposto pela Prirev, se constituir como uma alternativa verde e sustentável à cromagem galvânica.

Com o objetivo de substituir o processo convencional por processos simples e de alta rentabilidade industrial, a Prirev idealizou a materialização de um conceito de revestimento com duas camadas distintas: uma camada base (*basecoat*) e, depois, um filme fino depositado por PVD.

O *basecoat* trata-se de uma resina com cura UV que tem como principal objetivo garantir o nivelamento da superfície e eliminação das marcas superficiais resultantes da injeção. Para além do efeito estético, pode contribuir, ainda, para melhorar a adesão entre o polímero e o filme PVD. Por fim, conforme esquematizado na figura 1.5, será depositado um filme fino de PVD (CrN) que terá como principal objetivo dotar a peça das características estéticas, mecânicas e químicas que permitam a sua aplicação e comercialização.

Camada PVD (CrN), 0,1-0,6 μm
UV <i>Basecoat</i> , 15-20 μm
Substrato ABS

Figura 1.5 – Representação esquemática do revestimento multicamada alternativo à cromagem galvânica.

Este trabalho pretende demonstrar a viabilidade do processo centrando-se nas características e composições do filme de *CrN*.

Foram estudadas, numa fase inicial, as tecnologias de deposição de Arco Catódico e *Sputtering* tendo sido, depois, testada a implementação da tecnologia HiPIMS como forma de se conseguirem filmes mais resistentes ao desgaste.

Foram produzidos protótipos e caracterizados, essencialmente com as metodologias e recursos internos da empresa. Estes dados, serviram de base de discussão no que concerne à viabilidade da solução proposta.

No que diz respeito à aplicação do *basecoat*, foram adotados os conceitos e matérias-primas já estudados anteriormente pela empresa.

1.4 Conteúdos da Dissertação

Esta dissertação encontra-se dividida em 5 capítulos e procura-se, nos parágrafos seguintes, fazer uma breve descrição do conteúdo de cada seção.

No capítulo 2, “Revisão Bibliográfica”, são apresentados os principais tópicos e conclusões da pesquisa e estudo que sustentam a restante dissertação. É feita uma revisão aos diversos processos de produção e revestimento de polímeros e são aprofundadas as tecnologias de deposição física a partir da fase de vapor (PVD) que fazem parte da componente prática desta dissertação – Arco Catódico, *Sputtering* e HiPIMS. É, ainda, realizada uma pequena abordagem às resinas acrílicas com cura UV que são utilizadas como *basecoat* no processo de revestimento.

No capítulo 3, “Procedimento experimental e método de análise”, são descritos, de forma detalhada, todos os processos desenvolvidos e executados com vista à otimização dos parâmetros de deposição e à produção de protótipos. As metodologias de caracterização são, também, apresentadas nesta secção.

No capítulo 4, “Análise e Discussão de Resultados”, são apresentados todos os resultados dos testes e respetivas caracterizações. Com os dados deste capítulo é possível tirar conclusões acerca dos melhores parâmetros de deposição e, ainda, dos principais pontos a melhorar e explorar para que se alcancem as características de desempenho exigidas pela indústria.

Por fim, no capítulo 5, são apresentadas as conclusões do trabalho que permitem aferir a viabilidade do conceito proposto. São, ainda, deixadas sugestões de trabalhos futuros para otimizar e melhorar o processo.

CAPÍTULO 2 - ESTADO DA ARTE

No presente capítulo serão abordados, de forma resumida, o estado da arte dos materiais, métodos de processamento e técnicas de deposição utilizados. Este enquadramento será fundamental para a compreensão e justificação do processo alternativo à cromagem galvânica proposto e auxiliará a análise da viabilidade do mesmo.

2.1 Materiais poliméricos

A palavra polímero resulta da junção do grego *poli* (muitas) e *meros* (unidade de repetição) [4]. Os polímeros são, portanto, macromoléculas que se formam através da ligação de diversas moléculas, designadas monómeros.

A reação na qual os monómeros se ligam para formar as moléculas longas é designada de polimerização. A quantidade, diversidade e tipologia das ligações entre as moléculas (normalmente covalentes) determina as propriedades e características do material e, nesta perspetiva, podemos dividir os polímeros em três classes genéricas: plásticos, borrachas e fibras.

No que respeita à sua origem, os polímeros podem ser divididos em dois grupos [5]:

1. Obtidos a partir de substâncias naturais. Por exemplo, celuloide, acetato de celulose, fibra vulcanizada, plásticos de caseína, etc.
2. Obtidos de forma artificial. Por exemplo, polietileno, poliestireno, poliamida, etc.

Uma vez que grande parte dos polímeros são baseados em carbono, são considerados materiais orgânicos. Da sua composição atômica principal fazem ainda parte elementos como o Hidrogénio (H) e o Oxigénio (O), mas, também, Azoto (N), Cloro (Cl), Flúor (F) e Enxofre (S). Nos polímeros semi-orgânicos, são encontrados elementos como o Silício (Si), o Boro (Br) ou o Berílio (B) [6].

Principais propriedades dos polímeros:

1. Baixa condutividade elétrica (ou seja, são isolantes elétricos).
2. Baixa condutividade térmica (ou seja, são isolantes térmicos).
3. Baixa densidade (entre 0,8 e 2,2 g/cm³).
4. Baixa resistência térmica.

Do ponto de vista da aplicação técnica, e do âmbito deste trabalho, é adequado dividir os polímeros em três classes: termoplásticos, termoendurecíveis e elastómeros. É comum agruparem-se os termoplásticos e termoendurecíveis num grupo geral designado de

plásticos e designar os elastómeros como borrachas. As características genéricas de cada um dos tipos estão descritas na tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Características genéricas de termoplásticos, termoendurecíveis e elastómeros (adaptado de [7])

Categoria	Descrição genérica
Termoplásticos	São sólidos à temperatura ambiente. Contudo, aquecidos a temperaturas relativamente baixas, tornam-se líquidos viscosos o que lhes confere a capacidade de serem facilmente trabalhados e moldados. Podem sofrer diversos ciclos térmicos sem degradação significativa das suas propriedades.
Termoendurecíveis	Não podem ser aquecidos repetidamente uma vez que, quando reaquecidos sofrem carbonização e as suas características são degradadas de forma definitiva. Apesar disso, têm temperaturas de serviço consideravelmente superiores face aos termoplásticos.
Elastómeros	São comumente chamados de borrachas sendo a sua principal característica a sua elasticidade quando submetidos a tensões. Alguns elastómeros podem ser alongados por um fator superior a 10 e, ainda assim, recuperar a forma inicial.

De acordo com a sua estrutura molecular, podemos dividir os termoplásticos (classe alvo de estudo neste trabalho) em amorfos e semi-cristalinos. Os termoplásticos amorfos, no estado sólido, têm uma estrutura molecular aleatória e desordenada, ao passo que os semi-cristalinos são mais ordenados, tendo as suas cadeias compactadas e com alinhamento regular [5].

A figura 2.1 representa as cadeias de um polímero semi-cristalino, onde estão presentes regiões amorfas e regiões cristalinas. Na tabela 2.2, são apresentados alguns exemplos de materiais para cada um dos tipos de termoplástico.

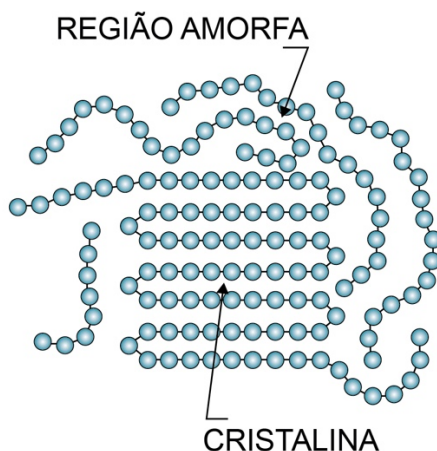


Figura 2.1 – Cadeias de um polímero semi-cristalino (adaptada de [7]).

Tabela 2.2 – Exemplos de termoplásticos amorfos e semi-cristalinos [5].

Termoplásticos Amorfos	Termoplásticos Semi-Cristalinos
Poliestireno (PS)	Nylons (PA)
Polycarbonato (PC)	Poliacetal (POM)
Acrílicos (PMMA)	Polipropileno (PP)
Acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS)	Polietileno (PE)
Policloreto de vinila (PVC)	Tereftalato de polietileno (PET)

São apresentadas, na tabela 2.3, algumas tecnologias que trabalham e transformam os polímeros. Mais à frente, iremos dar maior destaque ao processo de moldação por injeção.

Tabela 2.3 – Principais processos de transformação dos polímeros [8].

Processo
Moldação por injeção
Extrusão
Termoformação
Moldação por compressão
Moldação rotacional
Moldação por vácuo
Moldação por sopro
Moldação por transferência
Injeção de baixa pressão – RIM “ <i>Reaction Injection Molding</i> ”

Nos pontos seguintes será dado destaque ao polímero usado neste trabalho (o ABS), sendo abordadas as suas características genéricas e o modo de processamento.

O polímero ABS

O acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) é um dos polímeros mais usados na indústria uma vez que conjuga boas propriedades mecânicas, custo reduzido e facilidade de ser processado. Trata-se de um copolímero (vários monómeros diferentes) de duas fases: o copolímero estireno-acrilonitrilo (SAN) e o polibutadieno. Conjuga, assim, propriedades como resistência ao calor, rigidez e resistência química, devido ao SAN, e resistência ao impacto por influência do polibutadieno [9].

Na figura 2.2 estão representadas as estruturas dos monómeros que estão na origem do ABS, o copolímero SAN e o polibutadieno.

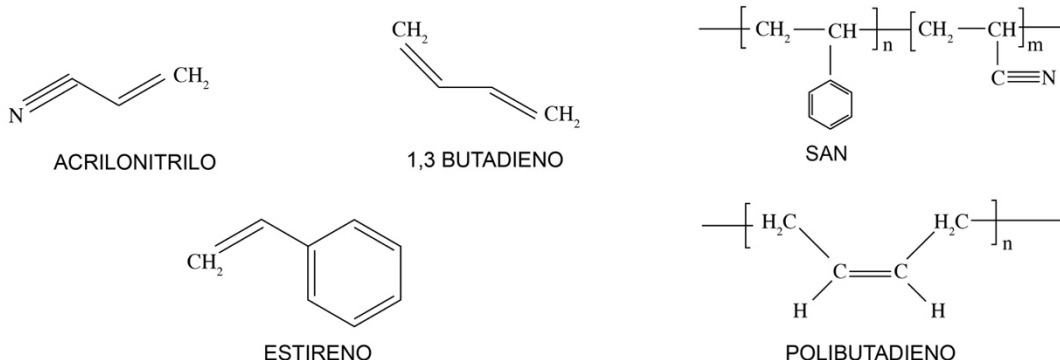


Figura 2.2 – Monómeros (ABS) (à esquerda) e SAN e polibutadieno (à direita) (adaptada de [10]).

A tabela 2.4 resume as principais características do ABS.

Tabela 2.4 – Principais características do ABS (adaptado de [7], [10]).

Características Gerais	
Símbolo	ABS
Método de polimerização	Adição
Grau de cristalinidade	Nenhum (Amorfo)
Densidade	1,06 g/cm ³
Propriedades Mecânicas	
Módulo de elasticidade	2100 MPa
Resistência à tração	42,5 – 44,8 MPa
Módulo de flexão	2,25 – 2,28 GPa
Alongamento (rutura)	23% - 25%
Dureza Rockwell	103 - 112
Propriedades térmicas	
Temperatura máxima de serviço, ar	88 - 89°C
Temperatura de deflexão sob carga (a 1,8 MPa)	88 - 89°C
Temperatura de Vicat	101°C

A escolha do processo de processamento de polímeros depende de diversos fatores como as características do material, forma e dimensões da peça, número e custo dos artigos a produzir, etc. No que respeita ao ABS, um dos métodos mais usados na indústria é a moldagem por injeção sendo feita, nos pontos seguinte, uma breve abordagem a este processo.

2.2 Injeção de polímeros

A primeira máquina de injeção foi patenteada em 1872 pelos irmãos Hyatt e, desde então, a moldagem por injeção tornou-se num dos processos mais comuns para produzir peças plásticas. Consiste no aquecimento de um granulado polimérico até ao seu ponto de fusão, forçando-o a fluir sob alta pressão para as cavidades de um molde onde adquire a forma desejada [11].

A figura 2.3 apresenta o diagrama geral de uma máquina injetora do tipo parafuso alternativo. Este parafuso, também conhecido como fuso ou rosca, tem como objetivo fazer fluir e dosear o material até à entrada do molde.

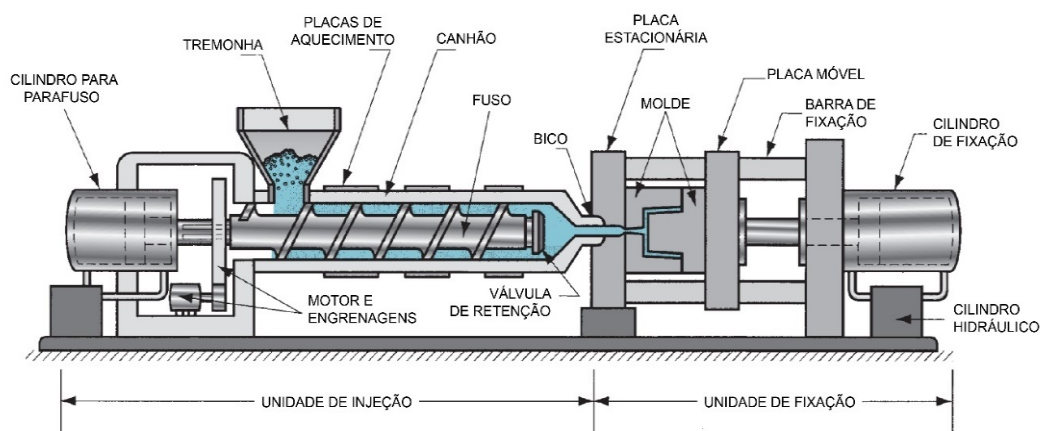


Figura 2.3 - Diagrama de uma máquina injetora (adaptada de [7]).

O ciclo de injeção de uma máquina semelhante à apresentada, está dividido nas seguintes 5 etapas gerais [11], [12]:

Etapa 1: O material fundido é injetado no molde por ação do fuso que faz com que a quantidade necessária de polímero percorra os canais de injeção e alimentação.

Etapa 2: O parafuso começa a girar e a retrair, medindo uma quantidade específica de material fundido para nova injeção adicional que compensará a contração sofrida pelo material.

Etapa 3: A unidade de injeção move-se para trás da unidade de fixação. No molde, munido de canais de refrigeração, a peça arrefece.

Etapa 4: O molde abre.

Etapa 5: Dá-se a extração da peça solidificada (com ou sem intervenção dos pinos ejetores ou de ar comprimido). A unidade de injeção avança para o ponto inicial para começar um novo ciclo.

Os principais parâmetros que influenciam as propriedades mecânicas da peça a produzir são a temperatura do molde e do material plástico, o tempo de enchimento do molde (velocidade de injeção) e a geometria do molde [11].

O molde é o elemento fulcral de todo o processo uma vez que é o responsável pela forma da peça, mas, também, pelo seu arrefecimento.

A figura 2.4 apresenta os principais componentes de um molde de 2 placas para injeção. Neste caso, possui 2 cavidades para produção de 2 peças, em forma de copo, no mesmo ciclo de injeção.

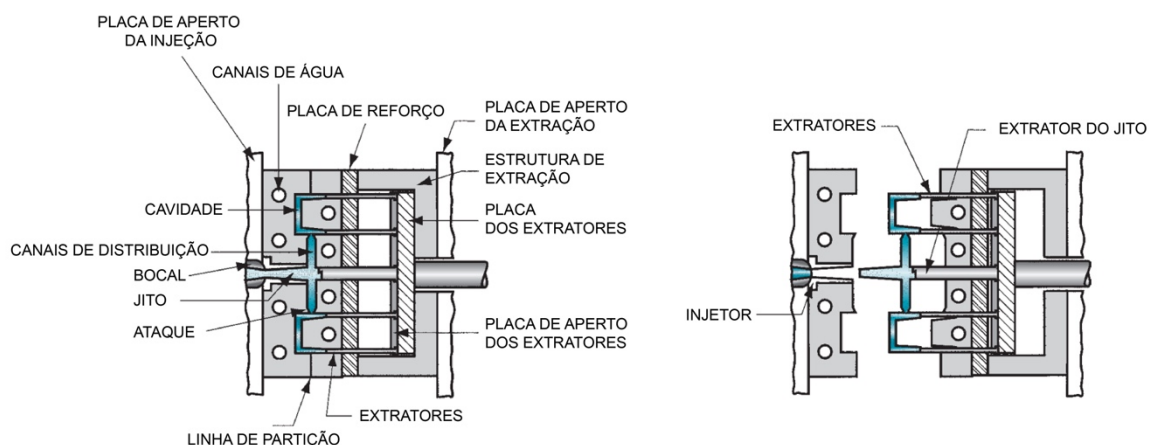


Figura 2.4 – Diagrama de um molde fechado, à esquerda, e aberto, à direita (adaptada de [7]).

2.3 Cromagem galvânica

A cromagem galvânica é um dos processos de maior relevância no tratamento e revestimento de superfícies e, por isso, alvo de estudo e análise em engenharia de superfícies. Esta área, desenvolve e implementa alterações das propriedades de uma dada superfície de forma a lhe conferir as características pretendidas consoante a aplicação final. Esta alteração pode ser alcançada por sobreposição de novas camadas ou pela modificação das já existentes [13].

Para além da função de proteção, no caso dos polímeros, a cromagem é usada com um propósito decorativo.

2.3.1 O processo

A cromagem trata-se de uma eletrodeposição de multicamadas, sendo o eléctrodo de trabalho (ou cátodo) a peça a ser revestida e o ânodo o material a ser depositado. De forma a que a corrente elétrica tenha um meio de propagação os dois eléctrodos encontram-se dentro de um tanque sob ambiente aquoso [14].

A figura 2.5 exemplifica, de forma simplificada, o processo de eletrodeposição.

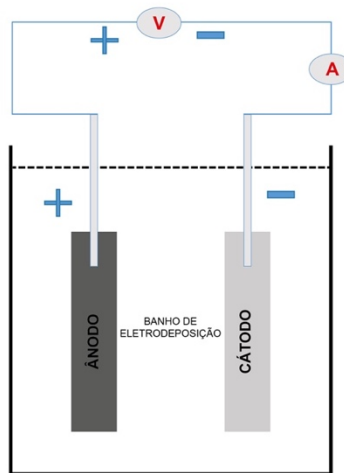


Figura 2.5 – Esquema representativo do processo de eletrodeposição (adaptada de [14]).

A composição da cromagem consiste numa camada de cobre e/ou níquel na base e uma camada fina de crômio no topo [15]. O processo compreende a imersão das amostras em vários banhos com diferentes finalidades, sendo que, após o pré-tratamento inicial, é possível dividir o processo em duas etapas principais: etapa não eletrolítica e etapa eletrolítica.

A figura 2.6 apresenta, de forma esquemática, a sequência de etapas para a cromagem de uma peça em ABS.

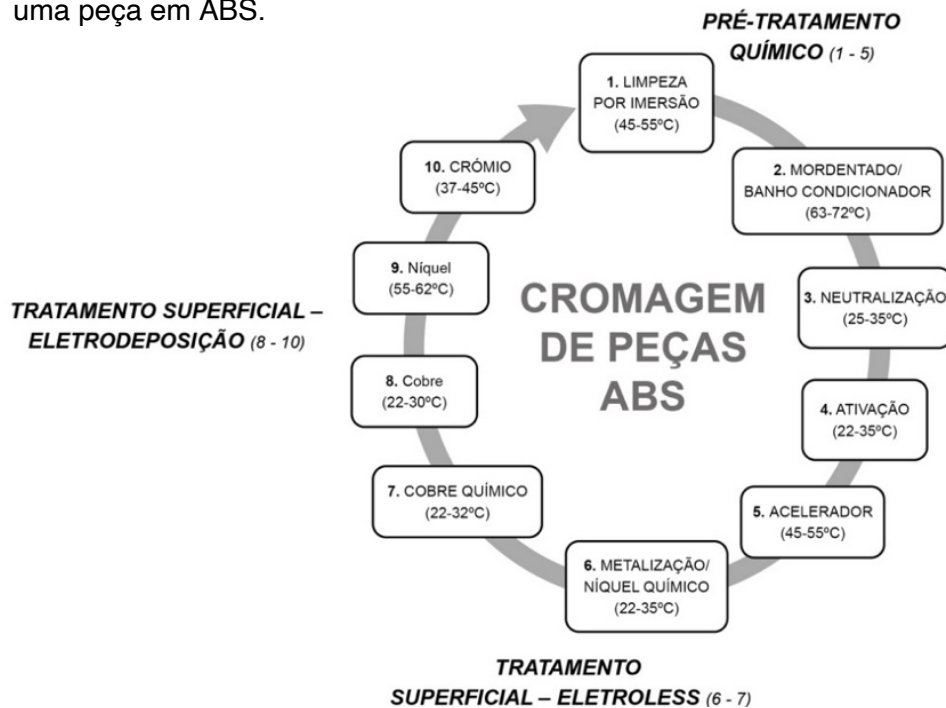


Figura 2.6 – Representação esquemática do processo de cromagem (adaptada de [16]).

A tabela 2.5 resume os princípios base de cada uma das etapas de um processo de cromagem convencional.

Tabela 2.5 - Etapas do processo de cromagem (adaptado de [10], [16]).

Etapa	Princípio base
Limpeza por imersão	<u>Função:</u> Limpeza da superfície (poeiras, óleos, gorduras, etc.)
Mordentado / banho condicionador	<u>Composição:</u> Mistura de cromo hexavalente, ácido sulfúrico e alguns aditivos. <u>Função:</u> Gerar rugosidade na superfície para melhorar a adesão mecânica. Para o efeito, as peças são mergulhadas num banho oxidativo e, das reações geradas, resulta o aparecimento de microporos que irão facilitar a ligação às camadas posteriores. Esta fase converte o material hidrofóbico em hidrofílico
Neutralização	<u>Composição:</u> Solução neutralizante de bissulfito. <u>Função:</u> Remover excessos da reação da fase anterior.
Ativação	<u>Composição:</u> Mistura de paládio, solução de cloreto de estanho em ácido clorídrico e aditivos. <u>Função:</u> Ser agente catalisador para a deposição da camada metálica na etapa não eletrolítica.
Acelerador	<u>Composição:</u> Solução à base de ácido clorídrico. <u>Função:</u> Ativar a camada catalítica e remover o excesso de hidróxido de estanho hidrolisado.
Metalização / Níquel Químico	<u>Função:</u> Criar uma camada metálica condutora com boa adesão à superfície do substrato.
Cobre químico	<u>Função:</u> Camada metálica de transição
Cobre	<u>Função:</u> Aumentar a espessura e dar uma superfície condutora brilhante. Funciona como solução tampão entre a base e as últimas camadas
Níquel	<u>Função:</u> Melhorar resistência à corrosão e abrasão. Pode ser composto por camadas de níquel semi-brilhante, brilhante e microporoso. A presença e dimensão destas camadas afeta o comportamento global
Crómio	<u>Função:</u> Acabamento pretendido

A figura 2.7 representa a sequência de camadas e respetivas espessuras (meramente indicativas), que estão presentes num substrato de ABS cromado.

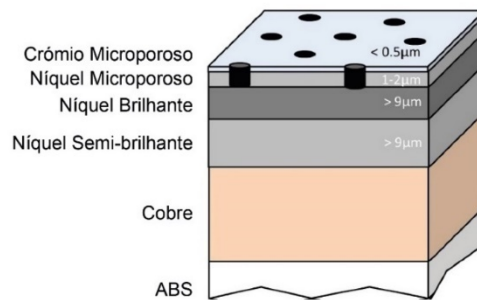


Figura 2.7 – Camadas de um ABS cromado (adaptada de [17]).

2.3.2 Cr (VI) – Efeitos nocivos

O crômio (Cr) é o sétimo elemento mais abundante na terra e ocorre naturalmente em dois estados de valência - hexavalente (Cr (VI)) e trivalente (Cr (III)).

O crômio hexavalente, também conhecido como trióxido de crômio ou apenas óxido de crômio, é o estado prevalente usado no processo de cromagem. Apesar das inúmeras vantagens que traz ao processo (adesão, brilho, resistência ao desgaste e corrosão, etc.), é um poluente ambiental, aumenta o risco de cancro e começa a ser, ainda, reconhecido como neurotóxico [18].

Ao contrário do Cr (III), o Cr (VI) entra nas células por difusão através de um canal aniônico uma vez que a semelhança com o sulfato permite que use os seus canais. Após entrar na célula, sofre uma série de reduções metabólicas formando os intermediários de reação instáveis, Cr (V) e Cr (IV), e, finalmente, a forma mais estável - o Cr (III). O stress oxidativo das reações que ocorrem dentro da membrana provocam danos nas macromoléculas [19]. As reações provocadas pela presença de Cr (VI) no organismo humano, encontram-se representadas na figura 2.8.

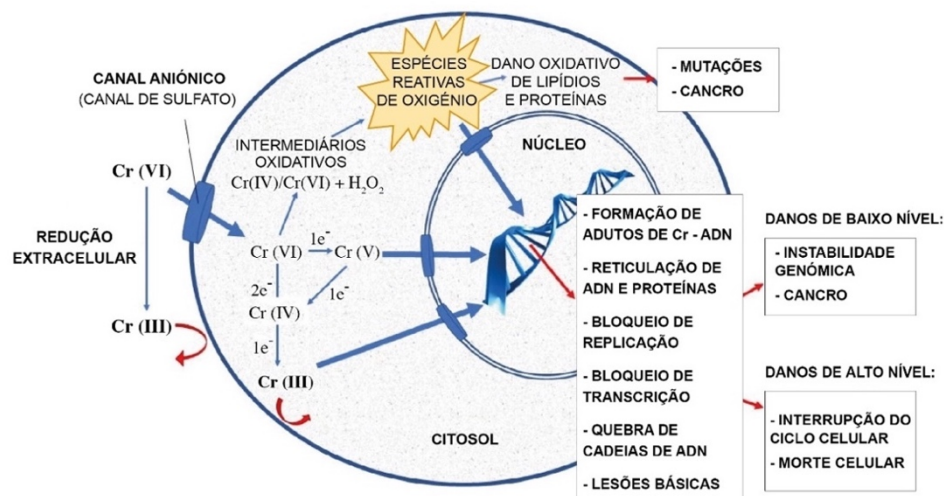


Figura 2.8 – Efeito do Cr (VI) nas células humanas (adaptada de [19]).

2.3.3 Regulamento REACH

Nos últimos anos, fruto de uma maior consciência coletiva acerca da necessidade de melhoria das condições ambientais e de saúde pública, têm surgido inúmeros documentos, diretrizes e legislação que visam promover alterações significativas nos processos de fabrico. O regulamento REACH, que entrou em vigor em 1 de junho de 2007, é um desses exemplos, tendo sido elaborado pela União Europeia. REACH é a sigla inglesa para a expressão Registo, Avaliação, Autorização e Restrição [20].

O regulamento não se centra apenas nos elementos dos processos produtivos, mas, também, nas substâncias presentes nos mais variados produtos de uso quotidiano. Tem, assim, um impacto significativo na maioria das empresas.

A tabela 2.6 resume as ações previstas em cada uma das etapas impostas pelo regulamento.

Tabela 2.6 – Etapas do regulamento REACH (adaptada de [20])

Etapa	Definição
Registo	Os agentes económicos que fabricam ou importam uma substância química, em quantidades superiores a 1 tonelada por ano, devem comunicar o seu registo à ECHA (Agência Europeia das Substâncias Perigosas).
Avaliação	Análise da necessidade do estabelecimento de ações relativas a substâncias que possam apresentar riscos para a saúde humana ou para o ambiente.
Autorização	As empresas podem recorrer a um pedido de autorização para usar ou colocar no mercado uma substância que apresente propriedades suscetíveis de ser considerada de risco.
Restrição	Substâncias que representem risco para a saúde humana ou para o ambiente podem ser alvo de restrição.

Apesar das restrições e datas impostas pela UE, a abolição total do crómio hexavalente tem sido sucessivamente adiada por novos pedidos de revisão e autorização por períodos limitados. A data atualmente em vigor, aponta o ano de 2024 como o último em que será possível a utilização desta substância em banhos de cromagem galvânica. Contudo, notificações de substâncias de 1026 locais em toda a Europa, enviadas até maio de 2021, confirmam que o Cr (VI) ainda é amplamente utilizado no revestimento de crómio duro ou funcional e no tratamento de superfície [21]. A utilização anual é estimada em 7 000 toneladas pelo que a transição não se espera simples.

2.3.4 Alternativas ao processo de cromagem

Para além da complexidade do processo, dos gastos e do uso de diversas substâncias químicas, o uso do crómio hexavalente é, como demonstrado no ponto anterior, o maior problema da cromagem galvânica. A sua substituição é, assim, o grande desafio para o qual as empresas devem direcionar a sua atenção.

Nos últimos anos, têm surgido diversos processos, ou adaptação aos já existentes, que visam constituir-se como alternativas mais sustentáveis sem, contudo, requererem uma redução das expectativas dos clientes finais face à qualidade dos produtos.

Na tabela 2.7 procura fazer-se um breve resumo das principais alternativas presentes no mercado para aplicações em plásticos, bem como as suas vantagens e desvantagens mais relevantes. Neste ponto, refere-se já a abordagem estudada nesta dissertação, na tabela designado como “Conceito Prirev” e que consiste na aplicação de uma camada de resina (*basecoat*) seguida de uma deposição por PVD.

Tabela 2.7 – Resumo das principais alternativas ao processo de cromagem (adaptada de [13], [22], [23], [24] [25])

Processo	Descrição	Vantagens	Desvantagens
Crómio (III)	Substituição do composto Cr (VI) em banhos galvânicos pelo composto Cr (III)	<ul style="list-style-type: none"> ■ Considerado menos tóxico em relação ao Cr (VI); ■ Isento das restrições REACH; 	<ul style="list-style-type: none"> ■ Diferença de cor face ao crómio (VI); ■ Resistência à corrosão inferior; ■ Causa Dermatites; ■ Taxa de deposição inferior;
Pintura	Proteção e decoração de peças através da aplicação de resinas	<ul style="list-style-type: none"> ■ Aplicável a vários substratos; ■ Possibilidade de adição de pigmentos e aditivos; ■ Possibilidade de ajuste e conjugação de características como resistência à corrosão, brilho, durabilidade, etc.; 	<ul style="list-style-type: none"> ■ Difícil de aplicar em superfícies complexas (deposição deficiente em ângulos de 90° ou zonas escondidas); ■ Ocorrência de “casca de laranja”, escorridos, bolhas e crateras; ■ Perda da perceção de metalização; ■ Perda da sensação de “toque frio”; ■ Necessidade de controlo de temperatura, humidade relativa e ventilação; ■ Dificuldade de replicação e uniformidade de espessura;

CVD	Deposição química a partir da fase de vapor (em vácuo)	<ul style="list-style-type: none"> ■ Controlo da estrutura e composição dos filmes; ■ Taxas de deposição relativamente altas; ■ Revestimento de peças complexas; 	<ul style="list-style-type: none"> ■ Necessita de elevada temperatura; ■ Para se conseguir revestir plásticos tem de ser conjugado com a técnica de PVD. Por exemplo, com o método de PECVD (<i>Plasma-enhanced chemical vapor deposition</i>) no qual se registam temperaturas inferiores. ■ Altos custos dos equipamentos; ■ Alta especialização dos operadores;
PVD	Deposição física a partir da fase de vapor (em vácuo)	<ul style="list-style-type: none"> ■ Elevada diversidade de substratos onde é possível a deposição; ■ Controlo dos parâmetros de processo (pressão, temperatura, etc.) permitindo que o filme tenha a microestrutura desejada; ■ Espessura uniforme em superfícies planas. 	<ul style="list-style-type: none"> ■ Reproduz na íntegra a topografia da superfície, não disfarçando ou anulando eventuais defeitos estéticos (por exemplo, riscos). ■ Processo complexo, requerendo muito investimento em desenvolvimento; ■ Alta especialização dos operadores; ■ Alto custo dos equipamentos;
<i>Basecoat + PVD + Topcoat</i>	Aplicação de <i>basecoat</i> para nivelamento da superfície, seguido de um filme metálico depositado por PVD e terminando com nova aplicação de resina/verniz para proteção do revestimento.	<ul style="list-style-type: none"> ■ Mesmas da pintura, melhorando um pouco o aspeto metalizado; ■ Tempo de deposição PVD reduzido uma vez que não necessita conferir resistência; 	<ul style="list-style-type: none"> ■ Ligeira perda da perceção de metalização face a filmes PVD sem <i>topcoat</i>; ■ Perda da sensação de “toque frio”; ■ Soma dos defeitos de aplicação da pintura (na base e no topo) com os do PVD;
Conceito Prirev	Aplicação de camada base para nivelamento da superfície, seguida da deposição de um filme PVD com as características pretendidas.	<ul style="list-style-type: none"> ■ Mantém a sensação de “toque frio”; ■ Versatilidade estética com possibilidade de aplicação de diversas composições e cores; ■ Possibilidade de diversas conjugações de filmes com vista a se obterem propriedades específicas (resistência ao desgaste, resistência à corrosão, etc.); ■ Se filme for suficientemente robusto e versátil, evita o uso de um <i>topcoat</i>. 	<ul style="list-style-type: none"> ■ Soma dos defeitos de aplicação da pintura (na base) com os do PVD;

Todas as técnicas apresentadas têm associadas vantagens, mas, também, desvantagens e, por isso, existe ainda alguma reticência por parte dos responsáveis industriais em

abandonar os processos galvânicos. Assim, o uso do Cr (III) é atualmente o processo alternativo com maior implementação.

Apesar de evitar o Cr (VI), o uso do crómio (III) não deixa de recorrer a muitas substâncias tóxicas que contaminam o meio envolvente, pelo que as empresas continuam a ter de remover todos os materiais tóxicos por precipitação e evaporação, depositar a água tratada nos esgotos e enviar os restantes resíduos para um depósito [23]. Contudo, este é um processo sujeito a erros e de custo acrescido para as empresas pelo que, embora significativamente menos prejudicial, não se pode dizer que apenas a troca do crómio (VI) pelo crómio (III) solucione o problema. Muitas empresas assumem estar a adotar este método apenas como processo de transição, ganhando tempo para explorar novas alternativas.

2.4 PVD

Com aplicações funcionais e decorativas, os revestimentos PVD têm tido uma ascensão relevante nas diversas áreas da indústria constituindo-se como uma das alternativas aos processos convencionais com maior potencial. De entre as diversas aplicações, destaque para os revestimentos duros, revestimentos resistentes ao desgaste e à corrosão, revestimentos de baixa fricção e revestimentos com propriedades óticas e elétricas específicas [26].

Neste processo, os átomos são transferidos de uma fonte (alvo), que se encontra no estado sólido, para o material a revestir por meio de um plasma sendo possível ajustar parâmetros de deposição de forma a se obterem determinadas composições, estruturas e características do filme (como a rugosidade, espessura, cor, entre outros). O processo ocorre numa câmara de vácuo, podendo a atmosfera gasosa ser reativa ou não reativa. No caso de se usarem alvos metálicos em atmosferas reativas, são depositados filmes cerâmicos como óxidos, nitretos, carbonetos, entre outros. Tratam-se de filmes inertes, podendo as suas espessuras variar de 0,1 a cerca de 5 μm . Os filmes podem ter apenas uma camada ou ser multicamada, conjugando as características de cada uma das composições.

Como referido, nas deposições PVD existe um elevado grau de controlo sob os parâmetros do processo sendo, por isso, possível obter filmes com características muito distintas alterando um ou vários parâmetros. Das muitas variáveis do processo destaque para a

pressão, a temperatura, a tipologia e quantidade de gases, a polarização do substrato, a intensidade de corrente no alvo, etc.

Os processos PVD com maior utilização industrial são a evaporação e a pulverização catódica. No primeiro caso, o material do alvo é fundido e os átomos evaporados na direção do substrato, ao passo que no segundo os átomos são extraídos por impacto de iões de um gás, normalmente, inerte [27].

2.4.1 Evaporação catódica

Esta técnica, também conhecida como arco catódico ou arco elétrico, caracteriza-se por uma alta taxa de deposição (quando comparada com outros processos PVD), alta fração de ionização de metal (até 90%) e alta energia iónica (10-200 eV) [28]. Trata-se de um processo onde o plasma é formado pela passagem de uma corrente no alvo (descarga com intensidade variável e controlada por acionamento mecânico). Este arco faz com que o material a depositar evapore e se encaminhe pelo plasma formado entre o alvo e o substrato (onde é aplicado um potencial negativo que faz acelerar os iões) [13].

A quantidade e tipologia dos alvos (planar, circular, etc.) também é variável consoante a aplicação.

Apesar das muitas vantagens desta tecnologia, com destaque para o plasma intenso, a geração de defeitos de crescimento do filme é uma das suas desvantagens. Para além disso, a alta energia térmica do processo pode gerar tensões e degradar a tenacidade e propriedades tribológicas dos filmes depositados [28].

A figura 2.9 representa, de forma simplificada, uma câmara de vácuo com a tecnologia de arco catódico instalada. A quantidade de alvos (neste caso 2 de cada um dos lados), o local de entrada de gases e a abertura para as bombas de vácuo são meramente ilustrativas, variando consoante o modelo do equipamento.

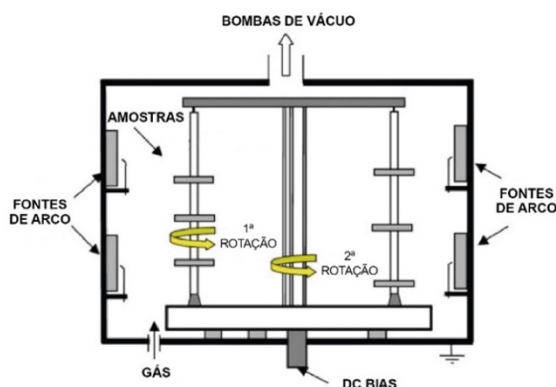


Figura 2.9 – Representação esquemática de uma câmara de vácuo com tecnologia de arco catódico (adaptada de [29])

2.4.2 Pulverização Catódica (*Sputtering*)

A pulverização catódica, também conhecida como *Sputtering*, é um processo onde há transferência do material do alvo (cátodo) para o substrato (ânodo) devido ao bombardeamento do alvo com iões de um gás inerte (normalmente Árgon). Tal como a evaporação catódica, pode ser não reativa (sem ocorrência de reações químicas) ou podem ocorrer reações entre os átomos do alvo e os átomos de gás caso estes sejam reativos (oxigénio, azoto, acetileno, entre outros) [27].

O facto do gás de trabalho (gás inerte) ter uma elevada massa atómica torna a pulverização mais eficaz e compatível com a maioria dos elementos tipicamente pulverizados [30].

A figura 2.10 exemplifica, de forma simplificada, o processo de pulverização catódica.

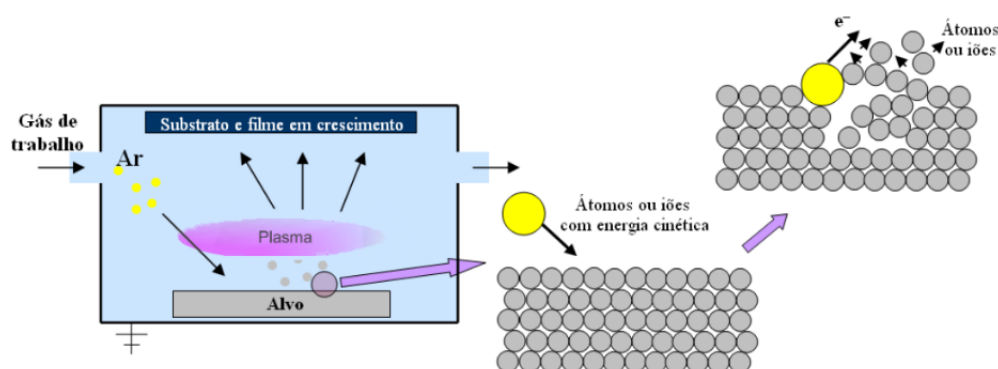


Figura 2.10 – Diagrama do processo de pulverização catódica [30]

As primeiras versões dos processos de pulverização catódica tinham associados problemas como uma reduzida taxa de deposição, filmes pouco densos e com muitos defeitos de crescimento. Esses problemas foram largamente diminuídos com a introdução da técnica de pulverização catódica assistida por magnetron. Nesse processo, são colocados ímãs (também designados magnetos), no interior dos alvos que fazem com que seja criado, à sua volta, um campo magnético que aumenta de forma substancial a eficiência da ionização [31]. A direção e velocidade dos iões pode ser, assim, controlada pelos campos elétricos e magnéticos.

Este processo encontra-se esquematizado na figura 2.11.

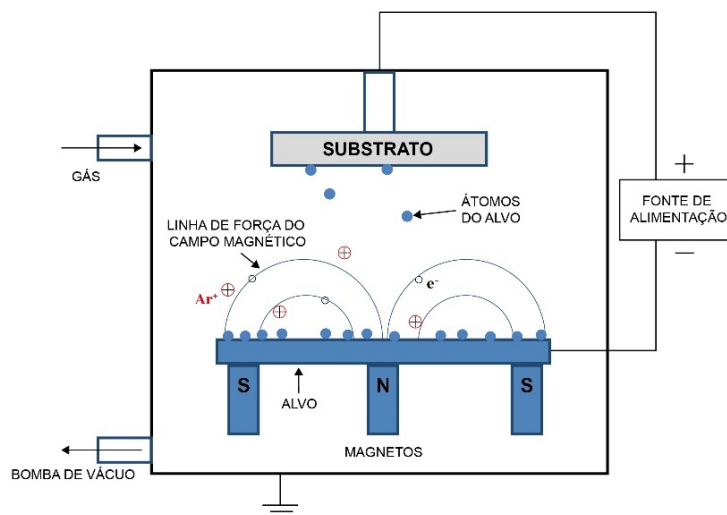


Figura 2.11 – Princípio de funcionamento do processo de pulverização catódica assistida por magnetrão (adaptada de [31])

O processo descrito anteriormente é designado por “*balanced*” no que concerne à disposição e forma do campo magnético. Contudo, para algumas aplicações, a ocorrência de altas densidades de corrente demasiado próximas ao alvo pode ser prejudicial porque reduzem o bombardeamento de íons no substrato [31]. Uma das formas de contornar este problema é através do aumento da polaridade negativa aplicada ao substrato. Porém, esta alteração tende a aumentar a tensão no filme o que faz com que se gerem defeitos e a sua estrutura seja prejudicada.

Window e *Savvides*, desenvolveram o conceito de “*unbalanced*” que consiste numa variação da intensidade e forma do campo [32]. A principal diferença face ao “*balanced*” está na dimensão do confinamento do plasma. Se, no caso convencional, o plasma denso fica na periferia do alvo, o que prejudica substratos mais afastados, no caso do “*unbalanced*” o plasma tem mais alcance e, ao serem direcionados pelas linhas de campo, os íons chegam ao substrato com maior facilidade. Esta adaptação tem ainda mais sucesso nos casos em que temos mais do que um alvo, uma vez que o campo fecha por completo e, portanto, diminuí o bombardeamento nas paredes da câmara, aumentando a eficiência de deposição no substrato.

A figura 2.12 representa a configuração “*unbalanced*” para uma deposição com um par de alvos coplanares e para um par de alvos em posição oposta. É, ainda, exemplificado o caso “*balanced*” para esta última configuração.

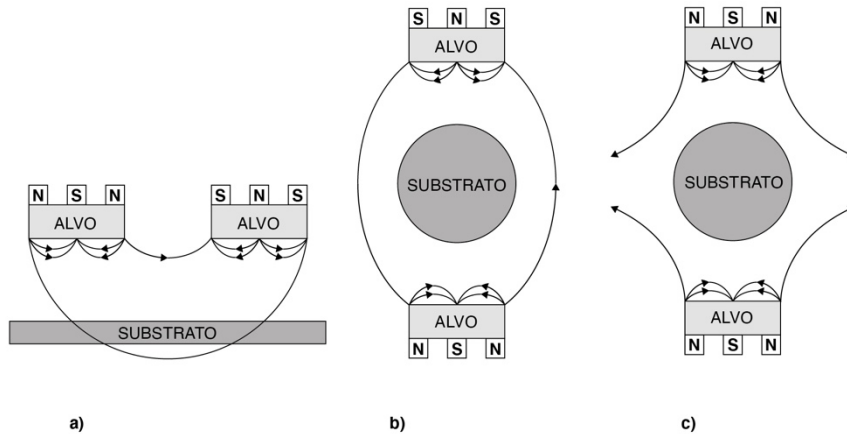


Figura 2.12 – Processo "unbalanced" (a e b) e "balanced" (c) (adaptada de [32])

Apesar da melhoria na taxa de deposição com a implementação de um campo magnético e as suas novas tipologias, a pulverização catódica continua a ter taxas de deposição reduzidas (quando comparada, por exemplo, com a evaporação catódica) e, outra desvantagem, prende-se com a geração de "arcos" (descargas na superfície que causam instabilidade na deposição). Uma das formas de fazer face a este problema é usar um sistema com alimentação pulsada ao invés do DC convencional. Esse sistema pode ser unipolar ou bipolar sendo que, se usado com dois alvos, podemos fazer com que tenhamos sempre um alvo ativo (como acontece no modo DC convencional) mas cada alvo tem um período de inativação. Esta inativação permite dissipar a descarga que, potencialmente, poderia dar origem à ocorrência de arcos [32]. A figura 2.13 apresenta os modos de funcionamento unipolar e bipolar nas configurações de apenas um ou dois alvos.

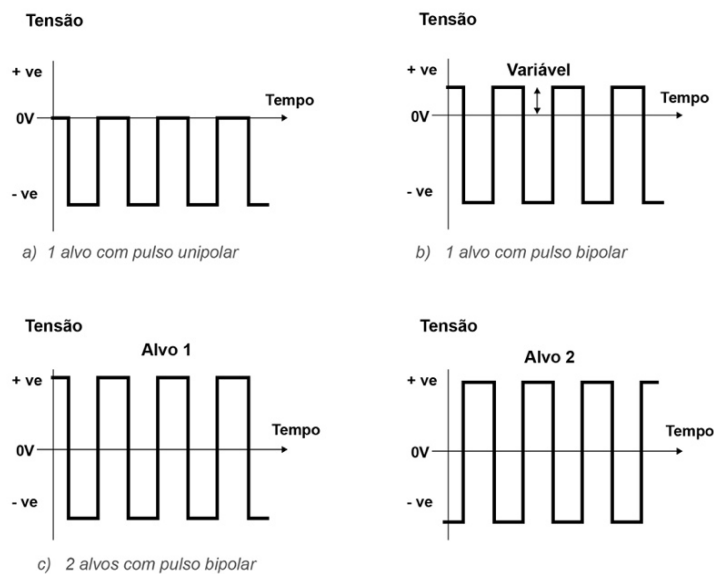


Figura 2.13 – Modos de funcionamento unipolar e bipolar (adaptada de [32])

Fenómeno de Histerese

A deposição do tipo reativa é aquela que constitui maior interesse do ponto de vista da versatilidade das composições dos filmes finos e das propriedades conferidas ao material. Contudo, a adição de gás reativo pode causar, para além da deposição do material composto no substrato, a sua deposição na superfície do alvo. Essa deposição, leva à contaminação da superfície do alvo, num processo também conhecido como envenenamento. Este fenómeno faz com que a taxa de deposição e tensão no alvo sejam reduzidas e as propriedades do filme depositado afetadas [33]. É, portanto, necessário existir um estudo aprofundado dos parâmetros ideais de deposição.

A figura 2.14 representa o fenómeno de histerese mostrando a variação da taxa de deposição com o aumento do gás reativo. Na região de histerese a composição do filme não é estável, uma vez que ligeiras alterações no fluxo do gás reativo podem causar impactos significativos na deposição.

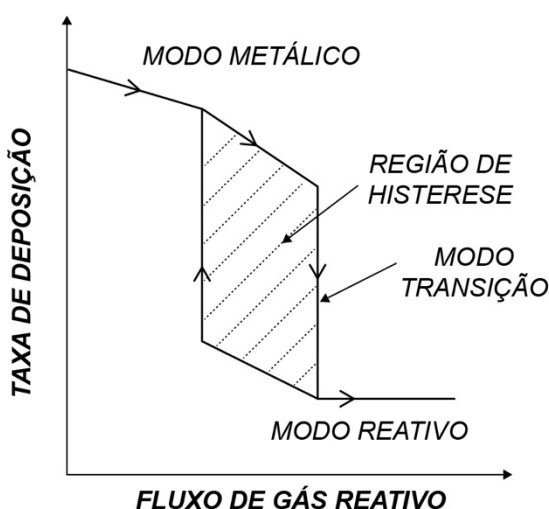


Figura 2.14 - Representação do processo de histerese (adaptada de [33])

2.4.3 HiPIMS

O HiPIMS (do inglês *high power impulse magnetron Sputtering*) é uma técnica de deposição que tem vindo a ganhar destaque desde a sua introdução, por *Kouznetsov* e outros, em 1999 [34]. Trata-se de uma modificação na fonte de alimentação do processo de *Sputtering* que altera a forma da onda transmitida aos alvos e que permite aumentar consideravelmente a eficácia da ionização e, com isso, transformar as propriedades dos filmes produzidos.

A figura 2.15 representa a diferença na tipologia de deposição por HiPIMS (mais denso) e por *Sputtering* DC (presença de mais defeitos de crescimento).

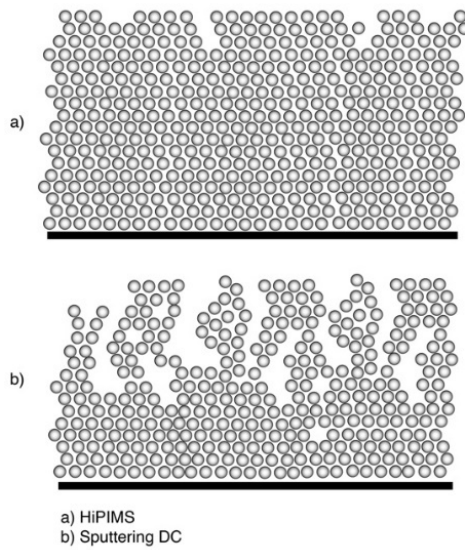


Figura 2.15 - Exemplificação da diferença de deposição entre HiPIMS (em cima) e *Sputtering* DC (em baixo) (adaptada de [35])

O aumento da ionização do plasma é alcançado aplicando-se altos pulsos de potência em curtos períodos de tempo (na ordem de $100 \mu\text{s}$) [36]. O valor máximo de potência é designado por potência de pico e, como é de duração muito curta, tem uma reduzida influência na carga térmica do alvo face à influência da potência média. Ou seja, apesar do alvo experienciar potências muito superiores, é exetável que a taxa de aquecimento não seja superior face ao processo de *Sputtering* DC.

A figura 2.16 apresenta, de forma gráfica, a evolução típica da tensão e da corrente numa descarga por HiPIMS.

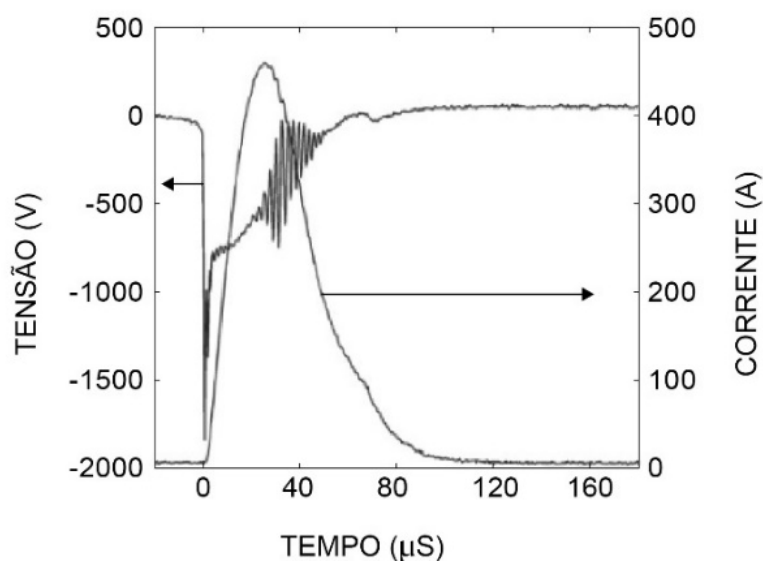


Figura 2.16 – Evolução da tensão e da corrente HiPIMS (adaptada de [37])

Das diversas diferenças na composição face aos filmes produzidos por *Sputtering* DC, destaque para a maior densidade (menor porosidade), menor rugosidade e um aumento do grau de cristalinidade do filme. [38].

A figura 2.17 apresenta o resultado do estudo de *Ehiasarian* e outros, onde são apresentados valores de coeficientes de desgaste abrasivo, K_c , para filmes de CrN e CrN/NbN depositados num substrato de aço rápido por *Sputtering* DC e por HiPIMS. Observa-se que os valores de K_c são menores para o revestimento de CrN HiPIMS, o que comprova a maior resistência destes filmes.

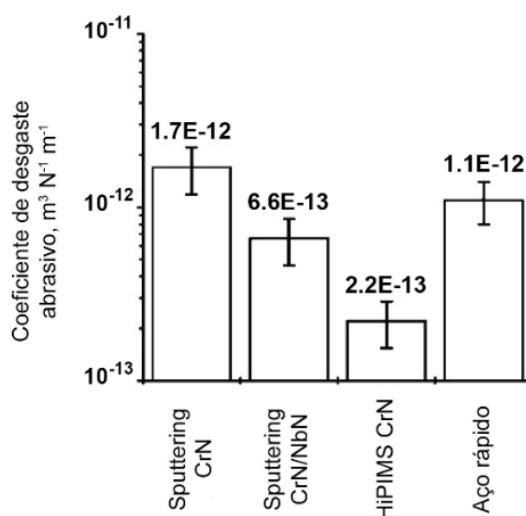


Figura 2.17 – Comparação do coeficiente de desgaste de deposição por *Sputtering* e por HiPIMS (adaptada de [38])

Os mesmos autores do estudo anterior relatam a obtenção, por HiPIMS, de filmes com microestrutura densa, alta dureza e sem os vazios muitas vezes observados nos filmes de *Sputtering* DC ou os defeitos de crescimento associados aos filmes de evaporação por arco.

Apesar de tudo, a técnica tem ainda algumas desvantagens associadas, sendo a de maior destaque a reduzida taxa de deposição comparativamente com os processos tradicionais de deposição em alto vácuo. Este ponto tem especial relevância na indústria uma vez que afeta o tempo de resposta na execução dos revestimentos e, conseqüentemente, a competitividade das empresas.

Samuelsson e outros e *Helmersson* e outros estudaram e verificaram as diferenças entre as taxas de deposição para diferentes materiais [39]. Os resultados são apresentados na figura 2.18 e as diferenças entre os dois estudos são justificadas pelas distintas condições

de deposição. Ainda assim, fica clara a menor taxa de deposição da tecnologia de HiPIMS quando comparada com o *Sputtering* DC.

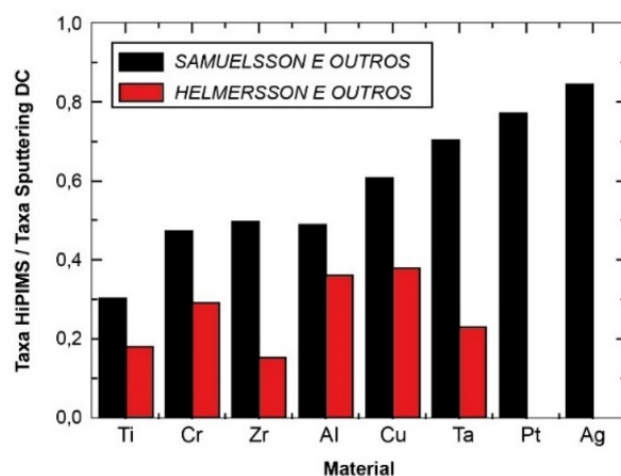


Figura 2.18 – Estudos da taxa de deposição de HiPIMS em relação à taxa de *Sputtering* DC para vários materiais (adaptado de [39])

Para além do facto de filmes mais densos se revelarem em menores espessuras, uma das explicações com maior consenso para o facto de a técnica ter uma taxa de deposição inferior está relacionada com a elevada concentração de iões na proximidade do alvo fazer com que uma fração seja atraída novamente pelo campo catódico antes de chegar ao substrato [36].

2.5 Fotopolimerização de resinas

Neste ponto, faz-se uma breve abordagem ao processo na base da aplicação do *basecoat* – a fotopolimerização. Também conhecida por cura por radiação ultravioleta (UV), a fotopolimerização é um processo fotoquímico no qual radiação ultravioleta de alta intensidade provoca a polimerização de tintas, vernizes ou adesivos. Este processo, no qual se dá a passagem do material do estado líquido para o estado sólido através da reticulação que ocorre entre cadeias, também é designado de cura UV.

Para produzir materiais com propriedades específicas as formulações usadas são estruturadas com diferentes composições de monómeros e oligómeros cujas proporções são estudadas de forma a se atingir as propriedades físicas pretendidas. Fazem, ainda, parte da mistura fotoiniciadores e aditivos. Os fotoiniciadores têm como função absorver radiação e, através da sua decomposição, produzir espécies reativas que ativam o processo de polimerização. Por sua vez, os aditivos, como pigmentos e outros, modificam propriedades do material [40].

Resinas acrílicas

As resinas acrílicas são consideradas polímeros termoendurecíveis e resultam da polimerização ou copolimerização dos monómeros acrílicos e/ou metacrílicos. A sua polimerização é de cadeia radical e ocorre em menor tempo quando comparada com outro tipo de resinas.

A figura 2.19 esquematiza o processo de polimerização a partir dos sistemas monoméricos das resinas acrílicas e, como comparação, das resinas epóxi. Este segundo caso, com uma estrutura significativamente mais regular, apresenta um crescimento gradual e, por isso, com maior duração.

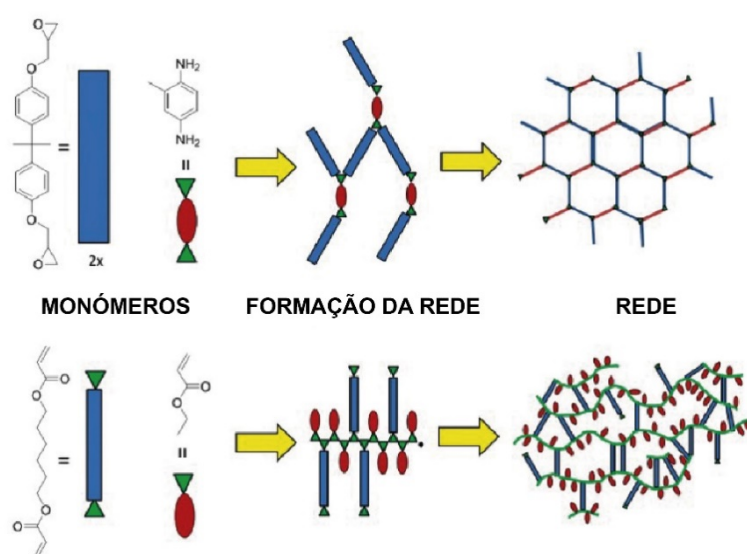


Figura 2.19 – Polimerização de resinas epóxi (em cima) e acrílicas (em baixo) [41]

CAPÍTULO 3 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL E MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

3.1 Metodologia de abordagem ao problema

Constituindo este estudo a primeira concretização de um novo conceito, pretendeu-se, acima de tudo, avaliar a sua viabilidade, validando de forma clara o investimento futuro de tempo e recursos da empresa nesta vertente de revestimento. Ainda assim, e tanto quanto possível, considerou-se importante o aprofundamento de algumas análises no que respeita à melhoria e otimização da versão inicial. Para o efeito, foram produzidas amostras com diferentes configurações de tecnologias, composições de filmes e parâmetros de deposição de forma a se estabelecerem princípios sobre o aumento do desempenho dos filmes depositados.

Apesar da injeção dos provetes e o estudo da aplicação do *basecoat* não fazerem parte do âmbito desta dissertação, foram produzidas cerca de 300 peças (injeção + *basecoat*) tendo em conta o elevado número de deposições PVD previstas.

A análise primordial foi a deposição de filmes finos de nitreto de cromo, uma vez que constituí a etapa final de todo o processo sendo, por esta via, conferidas características fundamentais à comparação com os processos tradicionais.

As amostras produzidas foram caracterizadas com os recursos internos da empresa tentando-se simular o habitual processo de análise e avaliação inicial de novos processos. O esquema da figura 3.1 deixa claro os três pontos que foram o foco do estudo e para os quais se procurou encontrar respostas o mais claras possíveis.

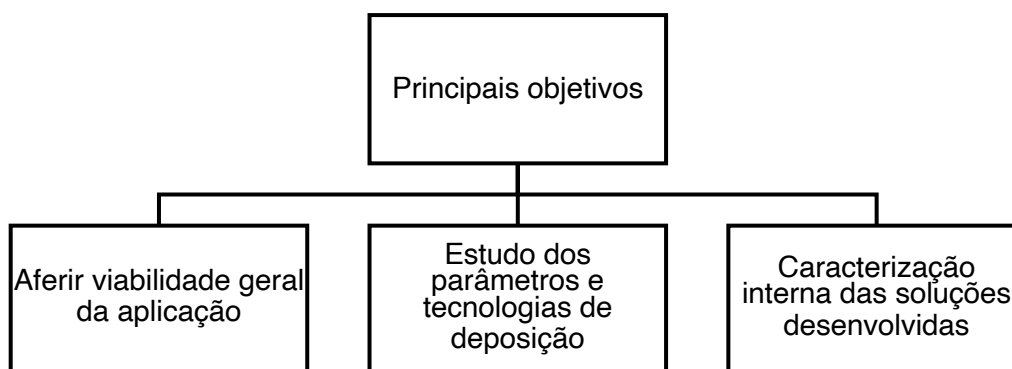


Figura 3.1 – Principais objetivos da dissertação

3.2 Materiais

3.2.1 Substrato alvo de estudo - ABS

Tendo em conta a complexidade do estudo proposto e o número de parâmetros a considerar, optou-se por se centrar as aplicações em apenas um material de substrato – o copolímero acrilonitrilo-butadieno-estireno, comumente conhecido pela sigla ABS.

A escolha do ABS teve por base o facto de ser um termoplástico de larga utilização nas mais diversas indústrias. Para além disso, é um dos plásticos cromados predominantes na produção atual da Privev (essencialmente, ramo automóvel e sanitário).

O ABS usado neste estudo foi o MP220, do fornecedor LG Chem Ltd. A tabela 3.1 resume as principais características da matéria-prima usada.

Tabela 3.1 – Principais características do ABS MP220 [42]

Característica	Valor Típico	Condição de teste
Densidade	1,04 g/cm ³	23°C
Contração de moldagem – Fluxo (3,20 mm)	0,40-0,70 %	23°C
Índice de Fluidez (MFR)	20 g/10 min	220°C/10kg
Módulo de tensão (3,20 mm)	2350 MPa	23°C
Resistência à tração (3,20 mm)	42 MPa	50 mm/min, 23°C
Limite de rutura (3,20 mm)	>25 %	50 mm/min, 23°C
Módulo de Flexão (3,20 mm)	2550 MPa	15 mm/min, 23°C
Resistência à flexão	73,0 MPa	15 mm/min, 23°C
Temperatura de deflexão sob carga (6,4 mm)	91°C	1,8 MPa
Temperatura de Vicat	101 °C	
Dureza Rockwell	110	R escala

3.2.2 Deposição dos filmes finos por PVD

3.2.2.1 Gases

Para o processo de deposição dos filmes finos, usou-se, como gás inerte, o Árgon (Ar) e, como gás reativo, o Azoto (N₂) ambos com uma pureza de 99,99%.

As principais características que constam das fichas técnicas dos gases utilizados encontram-se resumidas na tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Propriedades do Árgon e do Azoto (a 21°C e a 101.32 kPa) [43], [44]

Propriedade	Árgon (Ar)	Azoto (N ₂)
Número CE	231-147-0	231-783-9
Número CAS	7440-37-1	77.27-37-9
Estado físico	Gás liquefeito	Gás
Densidade	0,0017g/cm ³	0,0012 g/cm ³
Volume específico	0,6043 m ³ /kg	0,8615 m ³ /kg
Densidade relativa do vapor	1,38	0,97
Ponto de fusão	-189°C	-10°C
Solubilidade em água	0,067g/L	0,02 g/L
Peso molecular	39,95 g/mol	28 g/mol

3.2.2.2 Alvos de crómio

Processo de Arco Catódico

Os alvos de crómio usados para a evaporação do material a depositar no processo de arco catódico são do tipo circular e têm uma dimensão de 100mm x 32mm. A sua pureza é superior a 99,95%.

A tabela 3.3 apresenta a análise elementar do material usado nas deposições.

Tabela 3.3 – Composição do alvo de Cr (Arco Elétrico) [45]

Elemento	ppm	Elemento	ppm
Al	10	C	29
Si	40	S	17
Fe	70	O	110
Ni	10	N	20
Cu	10		

Processo de Sputtering

Para o processo de *Sputtering* foram usados 2 alvos de crómio cilíndricos tubulares, de dimensões de 70mm x 55mm (diâmetro interior) x 1334 mm. A pureza do material é superior a 99,50%.

A tabela 3.4 apresenta a análise elementar do material usado nas deposições.

Tabela 3.4 – Composição do alvo de Cr (*Sputtering*) [46]

Elemento	wt%	Elemento	wt%
Al	0.065	Sb	0.0008
Si	0.085	Pb	0.0003
P	0.003	Bi	0.0005
Fe	0.16	C	0.012
Cu	0.005	S	0.0045
As	0.001	O	0.123
Sn	0.0005	N	0.012

3.2.2.3 Basecoat

Usou-se, com a finalidade de camada de transição (*basecoat*), uma resina acrílica com uma formulação adequada para aplicação em materiais poliméricos (PC, ABS e PMMA) e para garantir uma boa condição de adesão para deposições por processos de *Sputtering*. A formulação final da resina usada não faz parte do âmbito deste trabalho. Serão, contudo, mencionados os equipamentos de deposição e os principais parâmetros que podem ser variados e afinados.

3.3 Métodos de produção de amostras

A produção das amostras para análise e caracterização do conceito proposto compreendeu diversas fases que foram desde a injeção do plástico até ao revestimento nos equipamentos de PVD.

A figura 3.2 mostra, de forma esquemática, todo o processo de obtenção das amostras.



Figura 3.2 – Fases do processo de produção das amostras

3.3.1 Provetes

Para a produção dos provetes, em ABS, foi projetado e construído, numa fase anterior a este trabalho, um molde para a injeção das amostras de teste. Estas amostras foram pensadas para, além de representarem os substratos alvo de estudo, reunirem diversas características topográficas e morfológicas que permitissem avaliar e simultaneamente extrapolar os resultados para outro tipo de peça.

A peça projetada encontra-se representada na figura 3.3, através de uma modelação 3D, realizada no software *SolidWorks*, versão *Student* (2020).

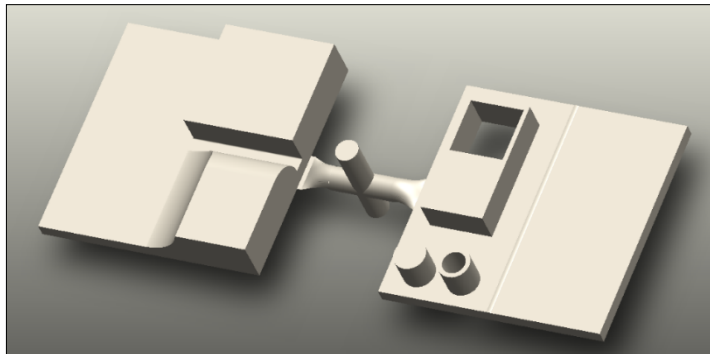


Figura 3.3 – Simulação dos provetes para testes de deposição

Para além da existência de geometrias distintas foi, ainda, provocada (com intervenção mecânica no molde) uma zona com diferentes rugosidades para se perceber se a solução proposta poderá, efetivamente, ter como vantagem o nivelamento da superfície com o disfarce das imperfeições e irregularidades provocadas por alguns processos de injeção.

3.3.2 Processo de injeção

A produção dos substratos poliméricos, em ABS, foi feita numa empresa do grupo do qual faz parte a Prirev – a JPrior. Foi utilizado um equipamento da marca *Krauss-Maffei*, com força de fecho de 50 toneladas.

A tabela 3.5 apresenta os principais parâmetros usados na produção dos provetes de ensaio.

Tabela 3.5 – Principais parâmetros do processo de injeção dos provetes

Parâmetro	Valor
Desumidificação da matéria-prima	3h a 80°C
Temperatura do molde	60°C
Temperatura de fusão	240°C
Velocidade de injeção	45 mm/s
Pressão de injeção	190 bar
Tempo de ciclo	22,59 s

3.3.3 Preparação da superfície pré-PVD

3.3.3.1 Limpeza

Para a aplicação do *basecoat* e posterior sucesso da solução total, é fundamental que a superfície esteja imaculada no que respeita a sujidade e contaminantes. Para o efeito, usou-se como método de preparação a limpeza com álcool isopropílico. As peças foram mergulhadas numa tina e, depois, secas de forma manual com recurso a uma luva de algodão.

3.3.3.2 Ionização

Após a limpeza da superfície e imediatamente antes da aplicação do *basecoat* na cabine de pintura, foi aplicado ar ionizado para neutralizar as cargas electrostáticas e, desta forma, libertar a superfície de contaminantes como manchas, pó e partículas das luvas de algodão usadas na fase anterior.

A pistola utilizada foi o modelo Top Gun III, da marca *Simco-Ion*. Trata-se de um equipamento para usos industriais leves, mas a sua elevada produção de iões permite uma eficaz neutralização das cargas estáticas presentes na superfície.

A aplicação é feita de forma manual, projetando o ar ionizado em toda a superfície da peça a uma distância de aproximadamente 300 mm.

3.3.3.3 Aplicação do *basecoat*

Equipamento de aplicação

A aplicação do *basecoat* foi feito numa zona de trabalho construída de forma propositada para os ensaios preliminares de estudo desta solução. Trata-se de uma sala fechada, pressurizada e com temperatura controlada.

Não se tratando de uma solução produtiva, estão comprometidos parâmetros de versatilidade de aplicação. Ainda assim, foram equacionados todos os equipamentos e condições para que o estudo de viabilidade fosse o mais conclusivo possível.

A estrutura de aplicação é composta por uma cabine de pintura equipada com duas pistolas de pintura da marca *Walther*, modelo 1061 HVLP.

O sistema, apresentado na figura 3.4, é dotado de um movimento vertical no que respeita às pistolas e de um movimento de rotação para as amostras.



Figura 3.4 – Unidade de aplicação do *basecoat*

Para garantir uma aplicação que tornasse viável a cura e posterior aplicação de um filme PVD efetuaram-se diversos ensaios de otimização dos parâmetros de controlo do equipamento. A tabela 3.6 resume os parâmetros que foram alvo de variação e ajuste.

Tabela 3.6 – Parâmetros alvo de afinação na aplicação do *basecoat*

Cabine de pintura - Parâmetros variáveis
Velocidade vertical das pistolas
Velocidade de rotação das amostras
Pressão do sistema de bombagem
Pressão do sistema de ar comprimido
Pressão de pulverização nas pistolas
Número de ciclos /passagens
Nível de abertura de ar nas pistolas
Morfologia do leque de deposição
Nível de abertura do caudal de material nas pistolas
Percentagem de diluição da solução
Inclinação das pistolas
Altura de início e fim de deposição
Altura e orientação das peças

Equipamento de Cura UV

Após a aplicação do *basecoat*, as amostras seguem para o forno (figura 3.5) onde a resina é curada com radiação ultravioleta que estimula o início da reação fotoquímica.

Para além da cura eficaz da resina, foi necessário conjugar os parâmetros de aplicação de forma a que a energia térmica do processo não provocasse a deformação da peça.

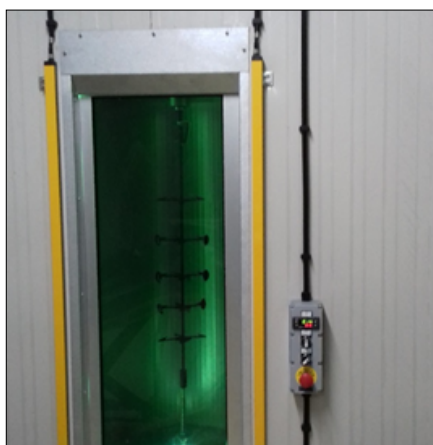


Figura 3.5 - Forno de cura por UV

Nesta fase, foram também seguidas as indicações dos fabricantes bem como usados os estudos prévios realizados pela Prirev. Apesar de não terem sido alvo de estudo, os dois principais parâmetros que podem ser variados e controlados encontram-se na tabela 3.7.

Tabela 3.7 – Parâmetros variáveis no forno de cura UV

Forno UV – Parâmetros variáveis
Potência da lâmpada (J/cm ²)
Tempo de exposição (s)

Após a cura, as peças são manuseadas com o uso de luvas de nitrilo sobrepostas por luvas de algodão de forma a evitar a contaminação e necessidade de nova limpeza da superfície antes da aplicação do filme PVD.

3.4 Deposição PVD

3.4.1 Equipamentos

Máquina PVD

O equipamento usado para a deposição dos filmes de *Cr* e *CrN* foi uma máquina da marca Kenosistec, modelo KSA 1600. Trata-se de um equipamento híbrido (Arco Catódico e *Sputtering*) de grandes dimensões, permitindo uma produção de escala e cadências elevadas. Não é de uso exclusivo para plásticos pelo que foi necessário desenvolver algumas estratégias de deposição específicas, nomeadamente no que concerne à energia térmica gerada pelo processo.

A figura 3.6 e a figura 3.7 apresentam a visão geral do equipamento utilizado.

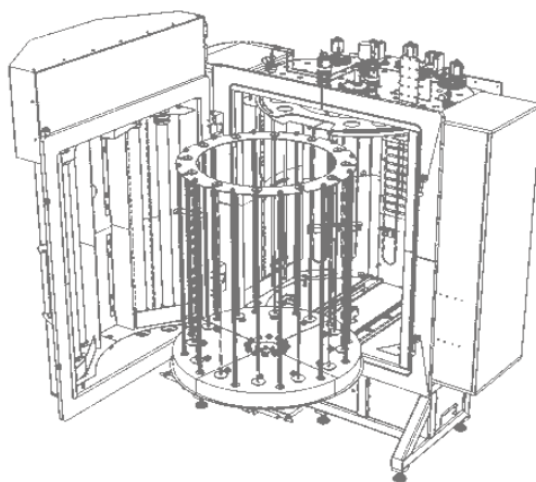


Figura 3.6 – Representação do equipamento de deposição [47]

As principais características do equipamento encontram-se na tabela 3.8.

Tabela 3.8 – Principais características do equipamento de deposição

Dimensão interna da câmara	Ø 1400mm x h1650mm
Dimensão útil	Ø 1100mm x h1100mm
Tecnologias de deposição	Arco Catódico II <i>Sputtering</i> (alvos rotativos)
Número de alvos – Arco Catódico	10
Número de alvos - <i>Sputtering</i>	2 pares (configuração “ <i>balanced</i> ”)
Máximo de gases ao mesmo tempo	4
Conexão elétrica (substrato)	1000 V II 45 A
Pressão de alto vácuo	<10 ⁻⁶ mbar
Suporte dos substratos	Mesa com velocidade e sentido de rotação variáveis



Figura 3.7 – Equipamento de deposição instalado na Priev

Fontes de alimentação – Sputtering

Um dos pontos principais deste estudo foi o teste e análise de uma nova tecnologia de deposição que se prende com uma adaptação ao atual processo de *Sputtering* – o HiPIMS. A alteração principal no processo de *Sputtering* para implementação do processo HiPIMS é a troca da fonte de alimentação que modifica a forma como o pulso de potência é transmitido aos alvos.

A tabela 3.9 resume as principais características das fontes usadas para cada um dos processos.

Tabela 3.9 – Principais características das fontes de alimentação

Sputtering DC	HiPIMS
Tipologia do pulso usada: bipulso	Tipologia do pulso usada: bipulso
Potência máxima: 30kW	Potência média máxima: 10 kW
Tensão máxima: 1000V	Tensão máxima: 2000V
Corrente máxima: 75A	Corrente máxima: 1000 A
Frequência: 20 kHz – 80 kHz	Frequência: 2 -500 Hz
	Duração do pulso: 1 – 200 μ s

3.4.2 Ensaios realizados

As deposições dos filmes PVD foram divididas em 3 fases com objetivos bem definidos de forma a se responder aos principais propósitos deste estudo. Pretendeu-se, ao longo das fases 1 e 2, estudar e esclarecer a viabilidade da aplicação, bem como entender alguns dos parâmetros que podem, eventualmente, melhorar o desempenho do revestimento. Na fase 3, o trabalho foi direcionado para o aumento da resistência ao desgaste através do uso de uma nova tecnologia (HiPIMS) e, também, do estudo da influência dos parâmetros de deposição. Esta última fase foi a componente mais extensa do trabalho pelo que será a que terá maior destaque ao longo da dissertação.

A tabela 3.10 apresenta as 3 fases do processo e os principais propósitos de cada uma.

Tabela 3.10 – Apresentação esquemática das fases do estudo

Fase 1 Validação de conceito	Fase 2 Otimização da Deposição	Fase 3 Aumento da resistência à abrasão
Avaliação da viabilidade do conceito, através da aplicação de filmes de Cr e CrN com as tecnologias de Arco Catódico e <i>Sputtering</i> .	Verificação do efeito do aumento do tempo de deposição na resistência ao desgaste e da conjugação das duas tecnologias no mesmo ciclo de deposição.	Abordagem à tecnologia de HiPIMS

3.4.2.1 Fase 1 – Validação de conceito

Nesta fase, realizaram-se deposições genéricas como forma de se avaliar o comportamento das amostras e do revestimento. Para o efeito, assumiram-se princípios de composições e razões de gases já aplicados pela Prirev noutros contextos produtivos. Tendo em conta a especificidade do substrato (ABS + resina) considerou-se importante que a temperatura na câmara de PVD não excedesse os 80°C. Assim, para além de não se introduzirem quaisquer fases de aquecimento, foi necessário colocar pausas intermédias entre camadas para efetuar esse controlo.

Foram testadas, de forma separada, as duas tecnologias disponíveis, tendo sido assumido os seguintes pressupostos na definição dos processos:

Pressuposto 1: A tecnologia de Arco Catódico tem uma taxa de deposição superior à tecnologia de *Sputtering*. Este facto, fez com que os tempos escolhidos fossem, de forma geral, superiores no *Sputtering*.

Pressuposto 2: As fases de Cr têm um crescimento superior face às fases de CrN. Assim, por norma, não necessitam de tanto tempo de crescimento se pretendermos que as fases tenham iguais espessuras. Para além disso, se usada com finalidade de camada de transição substrato/CrN, também não necessita de crescer de forma excessiva.

As tabelas 3.11 e 3.12 apresentam a descrição geral dos ensaios realizados nesta fase com a tecnologia de *Sputtering* e Arco Catódico, respetivamente.

Para além da composição inicial prevista (*Cr+CrN*), foram aplicados filmes com apenas o material Cr de forma a se verificar o aspeto, as diferenças entre as duas tecnologias e a validar as vantagens da introdução do nitreto de crómio.

Tabela 3.11 – Deposições realizadas com a tecnologia de *Sputtering* na fase 1

Ensaio	Tecnologia	Fases de deposição			Targets	
		Camada	Composição	Tempo de deposição (s)	Número	P (kW)
1.1	<i>Sputtering</i>	1	Cr	300	2	20
		2	CrN	600		
1.2	<i>Sputtering</i>	1	Cr	150	2	20
		2	CrN	300		
		3	Cr	150		
1.3	<i>Sputtering</i>	1	Cr	600	2	20

Tabela 3.12 – Deposições realizadas com a tecnologia de Arco Catódico na fase 1

Ensaio	Tecnologia	Fases de deposição			Targets	
		Camada	Composição	Tempo de deposição (s)	Número	I (A)
2.1	Arco Catódico	1	Cr	180	5	70
		2	CrN	450		
2.2	Arco Catódico	1	Cr	120	5	70
		2	CrN	210		
		3	Cr	120		
2.3	Arco Catódico	1	Cr	480	5	70

3.4.2.2 Fase 2 – Otimização da deposição

Esta fase teve como objetivo fazer uma breve abordagem a dois problemas que seriam expectáveis na aplicação deste processo: a reduzida resistência ao desgaste e a cor diferente da cor tradicional da cromagem galvânica.

Numa primeira fase, testaram-se três tempos de deposição distintos com o intuito de se verificar a influência do tempo de deposição na resistência ao desgaste. Optou-se por se realizar esse aumento apenas na camada superior (neste caso, de nitreto de cromo).

De forma a se testar a possibilidade de se conjugarem eventuais mais valias das duas tecnologias, depositou-se um filme por *Sputtering* na base com terminação em cromo metálico por Arco Catódico.

Os testes realizados encontram-se descritos nas tabelas 3.13 e 3.14 sendo que, à exceção do tempo de deposição, os restantes parâmetros são replicados da fase 1.

Tabela 3.13 – Ensaios de variação do tempo de deposição no processo de *Sputtering*

Ensaio	Tecnologia	Fases de deposição			Targets	
		Camada	Composição	Tempo de deposição (s)	Número	P (kW)
3.1	<i>Sputtering</i>	1	Cr	300	2	20
		2	CrN	900		
3.2	<i>Sputtering</i>	1	Cr	300	2	20
		2	CrN	1200		
3.3	<i>Sputtering</i>	1	Cr	300	2	20
		2	CrN	1500		

Tabela 3.14 – Deposição com as tecnologias de *Sputtering* e Arco Catódico no mesmo revestimento

Ensaio	Tecnologia	Fases de deposição			Targets			
		Camada	Composição	Tempo de deposição (s)	<i>Sputtering</i>		Arco Catódico	
					Nº	P (kW)	Nº	I (A)
3.4	<i>Sputtering</i> + Arco Catódico	1	Cr	300	2	20	5	70
		2	CrN	300				70
		3	Cr	240				70

3.4.2.3 Fase 3 – Aumento da resistência à abrasão

Com o objetivo de se explorar a tecnologia de HiPIMS como forma de obtermos filmes mais densos e mais duros, realizaram-se um conjunto de deposições, tendo sido o foco da análise a resistência ao desgaste e a influência dos diversos parâmetros de deposição nesta propriedade.

Neste estudo, foram realizadas cinco séries de ensaios com variação e varrimento de parâmetros específicos de forma a se perceber a influência de cada um no desempenho dos filmes.

Os parâmetros alvo de estudo encontram-se enunciados na tabela 3.15.

Tabela 3.15 – Parâmetros alvo de estudo na fase 3 de ensaios

Série de Ensaios	Parâmetros alvo de estudo
a)	Tempo de deposição da fase de CrN
b)	Fluxo de Árgon (Ar)

c)	Fluxo de Azoto (N ₂)
d)	Valor da tensão de polarização aplicada ao substrato
e)	Potência de pico HiPIMS
f)	Conjugação dos melhores resultados

Todos os filmes com introdução do gás N₂ foram seguidos de uma limpeza (com deposição metálica para a câmara sem carga a revestir), uma vez que a introdução de gases reativos provoca, também, a formação do composto na superfície do alvo o que leva ao seu “envenenamento”, revelado na forma de contaminação que prejudica as condições e estabilidade da deposição.

Tendo em conta a disponibilidade dos equipamentos de deposição, os testes das séries b) a e) foram realizados de forma sequencial sem análise nem caracterização intermédia. Este facto, fez com que as melhorias não fossem adaptadas e implementadas de forma imediata. Ainda assim, a forma como foram estruturados, através da realização de varrimentos de parâmetros, permitirá, no futuro, perceber quais as melhores configurações ou, pelo menos, quais os parâmetros com maior influência nos resultados finais. Existiu, contudo, a possibilidade de um último ensaio de deposição (designado de série f)), onde se aplicaram os parâmetros com melhores resultados de cada uma das séries anteriores.

a) Estudo do efeito do tempo de deposição

Nesta série de ensaios, variou-se o tempo de deposição da fase de CrN como forma de perceber se o aumento de espessura é linear e se esse aumento provoca uma melhoria da resistência ao desgaste ou se, em algum momento, começa a prejudicar a estrutura do filme depositado.

Esta série de ensaios também foi definida com o intuito de se perceber a evolução da temperatura com o tempo uma vez que, estando na presença de uma tecnologia globalmente com menor aquecimento (face às usadas nas fases 1 e 2), a deposição poderá ser, eventualmente, feita de forma contínua.

A tabela 3.16 apresenta os parâmetros gerais que se mantiveram constantes, sendo apresentado, na tabela 3.17, o tempo de deposição da fase de CrN em cada um dos ensaios.

Tabela 3.16 – Parâmetros gerais na série de ensaios a)

Composição CrN		Pressão (mbar)	Tensão de polarização (V)	Fonte HiPIMS			
Ar (sccms)	N2 (sccms)			Tensão (V)	Corrente (A)	Frequência (Hz)	Pulse Time (μ s)
200	25	0,0055	30	700	290	100	150

Tabela 3.17 – Tempo de deposição da fase de CrN de cada um dos ensaios da série a)

Ensaio	4.1	4.2	4.3	4.4	4.5	4.6
Tempo de deposição da fase de CrN (s)	600	1200	1800	2400	3000	3600

b) Estudo da influência do fluxo de Árgon (Ar)

O fluxo de Árgon pode influenciar, desde logo, parâmetros relacionados com a pressão de deposição, não sendo, contudo, o caso nestes ensaios porque são realizados a pressão constante. Mas influencia, também, o tempo de permanência do gás na câmara e a quantidade de átomos que são ionizados e que bombardeiam os alvos do material a depositar. Assim, é expectável que a sua variação permita diferentes taxas e condições de deposição que conduzirão a desempenhos distintos.

A tabela 3.18 apresenta os parâmetros gerais que se mantiveram constantes, sendo apresentado, na tabela 3.19 o valor de Árgon definido para cada ensaio.

Tabela 3.18 – Parâmetros gerais na série de ensaios b)

Tempo de deposição		N2 fase CrN (sccms)	Pressão mbar	Tensão de polarização (V)	Fonte HiPIMS			
Fase Cr (s)	Fase CrN (s)				Tensão (V)	Corrente (A)	Frequência (Hz)	Pulse Time (μ s)
600	2400	25	0,0055	30	700	290	100	150

Tabela 3.19 – Fluxo de Árgon em cada um dos ensaios da série b)

Ensaio	5.1	5.2	5.3	5.4	5.5	5.6	5.7	5.8	5.9	5.10
Ar (sccms)	75	100	125	150	175	200	225	250	275	300

c) Estudo da influência do fluxo de Azoto (N₂)

O fluxo de N₂ que é introduzido na câmara também tem uma relevância muito significativa do ponto de vista de ser o único gás reativo e, portanto, de grande relevância na formação do composto CrN. É expectável que a sua variação influencie a dureza do filme bem como o aspeto final da superfície.

Tentou-se estabelecer uma gama de valores que permitisse detetar o fenómeno de histerese, característico deste tipo de deposição. Ainda assim, sendo um processo novo só a clarificação da espessura e resistência ao desgaste nos permitirão saber se existem variações suficientes para tirarmos ilações.

A tabela 3.20 apresenta os parâmetros gerais que se mantiveram constantes, sendo apresentado, na tabela 3.21 o valor de Azoto definido para cada ensaio.

Tabela 3.20 - Parâmetros gerais na série de ensaios c)

Tempo de deposição		Ar na fase de CrN (sccms)	Pressão mbar	Tensão de polarização (V)	Fonte HiPIMS			
Fase Cr (s)	Fase CrN (s)				Tensão (V)	Corrente (A)	Frequência (Hz)	Pulse Time (µs)
600	2400	200	0,0055	30	700	290	100	150

Tabela 3.21 - Fluxo de Azoto em cada um dos ensaios da série c)

Ensaio	6.1	6.2	6.3	6.4	6.5	6.6	6.7	6.8	6.9	6.10	6.11
N ₂ (sccms)	25	35	45	55	65	75	85	95	105	115	125

d) Estudo da influência do valor da tensão de polarização

Para além da influência na forma como as partículas e os iões se movimentam no interior da câmara, a diferença de potencial gerada entre o plasma e o substrato pode influenciar a adesão, a microestrutura e a própria dureza do filme.

A tabela 3.22 apresenta os parâmetros gerais que se mantiveram constantes, sendo apresentado, na tabela 3.23 o valor da tensão definido para cada ensaio. Apesar de se tratar de uma polarização negativa (aplicada no ânodo) a notação usada refere-se ao valor absoluto da diferença de potencial.

A variação foi feita entre valores de 20 a 200V, com incrementos de 20V. Apesar de ser possível usar valores superiores a 200V, os dados e histórico de processos da empresa

permitem concluir que o aquecimento provocado não é compatível com este tipo de substrato.

A tabela 3.22 apresenta os parâmetros gerais que se mantiveram constantes, sendo apresentado, na tabela 3.23 o valor da tensão de polarização definido para cada ensaio.

Tabela 3.22 – Parâmetros gerais na série de ensaios d)

Tempo de deposição		Composição CrN		Pressão (mbar)	Fonte HiPIMS			
Fase Cr (s)	Fase CrN (s)	Ar (sccms)	N2 (sccms)		Tensão (V)	Corrente (A)	Frequência (Hz)	Pulse Time (μ s)
600	2400	200	25	0,0055	70	290	100	150

Tabela 3.23 – Valor da tensão de polarização de cada um dos ensaios da série d)

Ensaio	7.1	7.2	7.3	7.4	7.5	7.6	7.7	7.8	7.9	7.10
Tensão de polarização (V)	20	40	60	80	100	120	140	160	180	200

e) Influência do valor da potência de pico de HiPIMS

Até esta série, e tendo sido aplicados parâmetros pré-definidos, não foi evidenciado o valor da potência de pico de HiPIMS. Contudo, este poderá ter muita relevância neste processo e a sua variação pode justificar diferentes resultados.

Assim, instalou-se na fonte uma unidade suplementar de medição e leitura que permitiu a verificação do valor do pico obtido com a conjugação dos parâmetros que são introduzidos no *software* de controlo. Neste caso, a estratégia para obtenção de valores diversos de potência de pico foi alcançada pela variação do valor de tensão e corrente.

A tabela 3.24 apresenta os parâmetros gerais que se mantiveram constantes, sendo apresentado, na tabela 3.25 a conjugação de valores de tensão e corrente definidos para cada ensaio.

Tabela 3.24 – Parâmetros gerais na série de ensaios e)

Tempo de deposição		Composição CrN		Pressão (mbar)	Tensão de polarização (V)	Fonte HiPIMS
Fase Cr (s)	Fase CrN (s)	Ar (sccms)	N2 (sccms)			Pulse Time (μ s)
600	2400	200	25	0,0055	30	150

Tabela 3.25 – Valores de tensão e corrente definidos para cada ensaio da série e)

Ensaio	8.1	8.2	8.3	8.4	8.5	8.6	8.7	8.8
Tensão (V)	500	600	800	900	700	700	700	700
Corrente (A)	290	290	290	290	400	500	600	700

3.5 Métodos de caracterização

Para conhecer e avaliar o desempenho dos filmes produzidos foram efetuadas diversas caracterizações fazendo parte do leque de ensaios que a empresa tem disponíveis.

Nas fases 1 e 2 foram realizados todos os ensaios previstos pela empresa na validação interna dos revestimentos aplicados a substratos poliméricos. Na fase 3, e no que respeita aos ensaios de varrimento de parâmetros, as caracterizações foram reduzidas às consideradas suficientes para uma análise preliminar do efeito na resistência ao desgaste. Contudo, na deposição final, voltou-se a assumir a versão de caracterização total.

Para além dos testes e análises concretas, inicialmente foi feito o controlo visual das amostras que permitiu avaliar deformações, delaminações e defeitos diversos na superfície.

O esquema seguinte apresenta todas as caracterizações efetuadas.

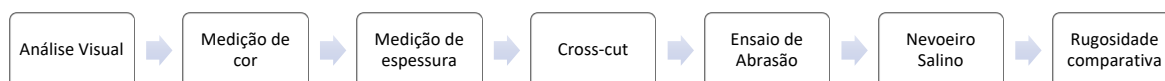


Figura 3.8 – Caracterizações e análises realizadas

3.5.1 Caraterização ótica

A cor é um dos aspetos estéticos das peças mais importantes, principalmente quando estamos perante aplicações decorativas. Contudo, cada pessoa tem uma perceção de cor distinta pelo que é fundamental ter um método de medição claro e objetivo. Neste sentido, a caracterização ótica das amostras foi feita através da medição das coordenadas de cor no sistema de cores CIELAB.

O sistema utilizado foi proposto em 1976 pela CIE (do francês, *Commission internationale de l'éclairage*) e trata-se de um espaço de cores de três parâmetros ($L^*a^*b^*$) organizado em forma de cubo. O máximo para o valor L^* é 100, o que representa um difusor refletivo perfeito e o mínimo é zero, que representa o preto. Os eixos a^* e b^* não têm limites

numéricos específicos sendo a variação do parâmetro a^* entre o vermelho (positivo) e o verde (negativo) e do parâmetro b^* entre o amarelo (positivo) e o azul (negativo). [48]

A figura 3.9 mostra a representação tridimensional do espaço de cores.

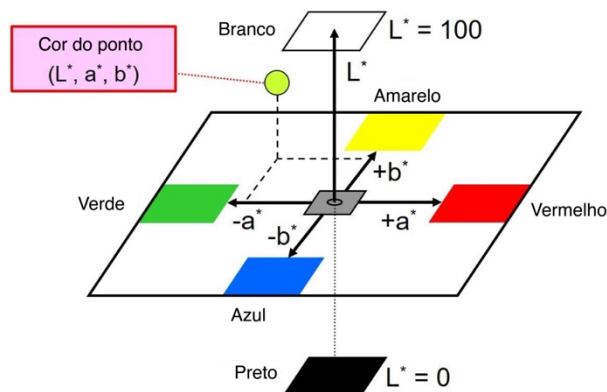


Figura 3.9 - Espaço de cores CIELAB tridimensional [49]

Instrumentos como espectrofotômetros ou colorímetros fazem a medição dos parâmetros $L^*a^*b^*$ através da aferição da luz refletida dos objetos em cada comprimento de onda ou em faixas específicas.

A análise colorimétrica, realizada neste trabalho, foi efetuada recorrendo a um espectrofotômetro da marca X-Rite e modelo Ci-62 (figura 3.10). O modo usado foi o D65/10°, correspondente ao iluminante padrão D65 e a um ângulo de visão de 10 graus.

De forma a uniformizar o processo de caracterização em todas as peças, a medição foi realizada na mesma zona da peça (assinada na figura 3.11) e sempre com a mesma orientação do aparelho de medição. Foram realizadas três medições e usado o modo do aparelho que permite obter a média dos parâmetros registados.

Antes de cada série de medições o medidor foi calibrado através de um menu específico e usando, para o efeito, os padrões branco e preto que acompanham o equipamento.



Figura 3.10 – Espectrofotômetro portátil

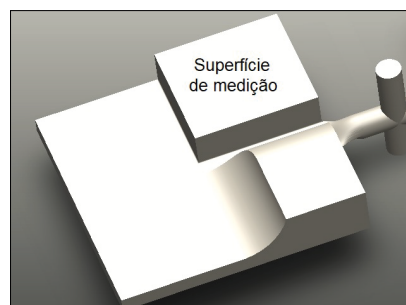


Figura 3.11 – Zona de medição

Para a aferição da proximidade da cor com o padrão (cor das peças cromadas pelo método convencional), foi assumido o conceito de cálculo do valor de ΔE [48].

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (3.1)$$

Os parâmetros da equação 3.1 são obtidos pelas equações seguintes:

$$\Delta L^* = |L^* - L^*_p| \quad (3.2)$$

$$\Delta a^* = |a^* - a^*_p| \quad (3.3)$$

$$\Delta b^* = |b^* - b^*_p| \quad (3.4)$$

Nas equações anteriores, os valores de L^* , a^* e b^* correspondem às coordenadas da amostra e os valores L^*_p , a^*_p e b^*_p às do padrão.

A tabela 3.26 apresenta as coordenadas de uma peça cromada que serviu como padrão de análise neste estudo sendo que, em termos de validação para esta área, a empresa considera como máximo admissível um valor de $\Delta E < 5$.

Tabela 3.26 – Coordenadas de cor de uma peça cromada

Peça Cromada		
L^*	a^*	b^*
83,24	0,05	1,83

3.5.2 Medição de espessura e rugosidade

A medição da espessura e rugosidade das diversas amostras foi realizada recorrendo à técnica de perfilometria ótica. Esta técnica permite obter a morfologia da superfície e extrair dados, de forma qualitativa e quantitativa, a partir da imagem captada sem necessidade de contacto.

A estrutura geral de um perfilómetro ótico inclui uma fonte de iluminação acoplada a objetivas que podem ter diversos níveis de ampliação. Dentro da objetiva, a iluminação é separada, sendo que uma parte do feixe se direciona para a superfície da amostra a medir e a outra para a superfície de referência. Os dois feixes recombinam-se para gerar um padrão de “franjas” de interferência cuja intensidade é registada por uma câmara CCD. Durante o varrimento, o sistema regista dados de intensidade e analisa-os de forma a determinar a altura de cada ponto. [50]

O esquema simplificado de um perfilómetro encontra-se na figura 3.12.

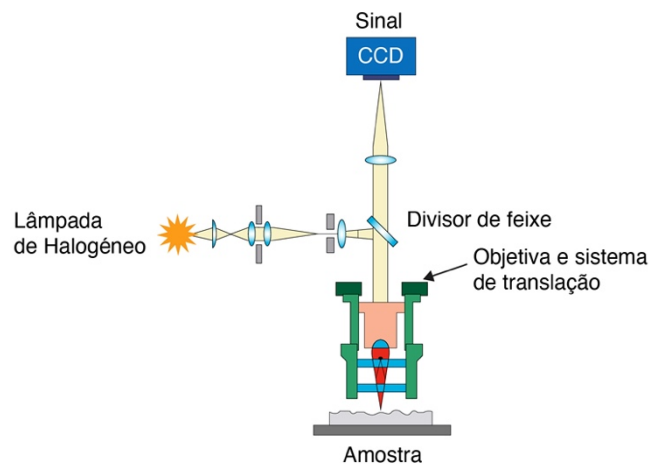


Figura 3.12 – Esquema simplificado do funcionamento de um perfilômetro óptico [50]

Para efetuar as medições de espessura e rugosidade, neste trabalho, foi usado o perfilômetro óptico (Filmetrics, Profilm 3D®) apresentado na figura 3.13. Recorreu-se a uma lente 10x (com possibilidade de zoom adicional de duas ou quatro vezes) e usaram-se técnicas de interferometria de luz branca (WLI) e interferometria de deslocamento de fase (PSI).

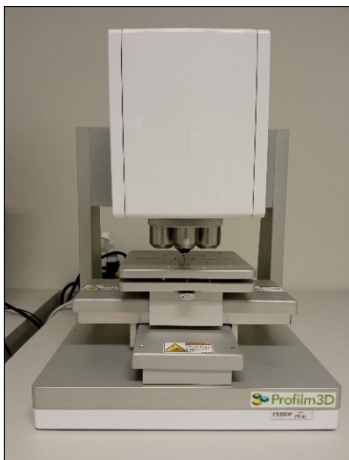


Figura 3.13 – Perfilômetro óptico



Figura 3.14 – Chapa com transição para medição de espessura

As espessuras foram medidas com o método habitual usado pela empresa (método de degrau), colocando em cada ciclo chapas de aço inox polidas e isoladas de forma a delimitar uma fronteira de medição (figura 3.14). Tratam-se de espessuras comparativas entre ciclos que darão importantes informações acerca das taxas de crescimento e a sua influência nos resultados. Não se tratando do mesmo substrato das amostras em estudo, as taxas de crescimento podem ser distintas e, portanto, não devemos assumir os valores obtidos como os valores reais nas peças.

3.5.3 Teste de adesão - *Cross-cut*

O teste de cross-cut foi considerado um dos testes mais importantes de todo o estudo, uma vez que avalia a resistência à separação do revestimento do substrato. Trata-se de um método qualitativo e destrutivo.

Utilizou-se como referência a norma DIN EN ISO 2409 e foi utilizado um equipamento da marca *Elcometer* (modelo 107). Todo o material necessário para a realização do teste faz parte do *kit* do ensaio e encontra-se descrito na tabela 3.27 e apresentado na figura 3.15.

Tabela 3.27 – Material para o ensaio de cross-cut

Materiais necessários à realização do teste
Cabo de corte transversal
Cabeça de Corte
Lâmina de corte
Fita adesiva
Pincel
Lupa (x6)



Figura 3.15 – Componentes para realização do teste de *cross-cut* [51]

A lâmina do cortador é selecionada com base no tipo de substrato, espessura do revestimento e método de teste usado, conforme a tabela 3.28

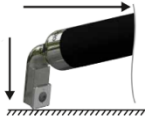




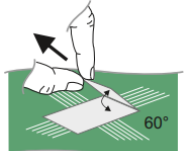
Tabela 3.28 – Seleção da dimensão da lâmina [51]

μm	Método de Teste		
	ASTM (substratos metálicos)	ISO/JIS (Substratos Duros)	ISO/JIS (substratos macios)
0-50	11 x 1mm	-	-
50-125	6 x 2 mm	-	-
0-60	-	6 x 1mm	6 x 2mm
61-120	-	6 x 2mm	6 x 2mm
121-250	-	6 x 3mm	6 x 3mm

Uma vez que se tratam de filmes duros com espessura expectável inferior a $1 \mu\text{m}$, a lâmina selecionada foi a de 6 x 1 mm.

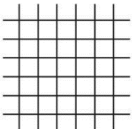
Como se trata de um teste de grande relevância numa fase de avaliação da viabilidade do conceito, é apresentado, na tabela 3.29, o procedimento detalhado de realização do ensaio.

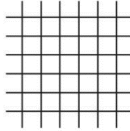
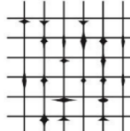
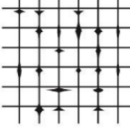
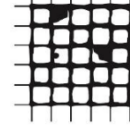
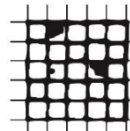
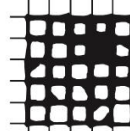
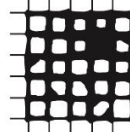
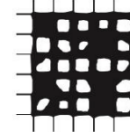
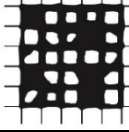
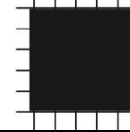
Tabela 3.29 – Procedimento do teste de *cross-cut* [51]

Etapa	Procedimento	Imagem ilustrativa
1	Colocar a aresta de corte na amostra.	
2	Pressionar suavemente e puxar na direção do utilizador num movimento constante para fazer uma série de cortes paralelos de aproximadamente 20 mm de comprimento. Aplicar pressão suficiente para garantir um corte direto do revestimento até à superfície do substrato.	
3	Colocar a aresta de corte na amostra num ângulo de 90 ° em relação ao primeiro corte e repetir a etapa 2 para criar um padrão de rede no revestimento.	
4	Escovar a amostra levemente várias vezes, para frente e para trás, ao longo das diagonais da rede, para remover os detritos.	
5	Colocar um pedaço de fita adesiva de 75 mm de comprimento sobre a estrutura e alisar usando um dedo. Esfregar a fita firmemente usando uma unha ou ponta do dedo para garantir uma boa adesão entre a fita e o revestimento.	
6	Retirar a fita e avaliar a adesão do revestimento observando a estrutura de cortes com boa luminosidade. Esta observação pode ser feita na fita ou na própria superfície e pode ser usada a lupa para auxiliar a análise.	

A avaliação da adesão é feita utilizando a tabela 3.30 como forma de classificação.

Tabela 3.30 - Classificação da adesão após o *cross-cut* [51]

Classificação	Descrição	Aparência	
		Remoção Mínima	Remoção Máxima
0	As arestas dos cortes continuam completamente definidas; Nenhum dos quadrados da rede é removido.		

1	Observa-se remoção de revestimento junto às interseções dos cortes; A área afetada é inferior a 5%.		
2	O revestimento tem delaminação ao longo das arestas e/ou nas interseções dos cortes; A área afetada é superior a 5%, mas não superior a 15%		
3	O revestimento é removido ao longo das arestas dos cortes e delamina entre os quadrados; A área afetada é superior 15% mas inferior a 35%.		
4	O revestimento é removido ao longo das arestas dos cortes e alguns quadrados são removidos parcial ou totalmente; A área afetada é superior a 35% mas inferior a 65%		
5	Todo o grau de delaminação superior que não possa ser classificado nos parâmetros anteriores.		

3.5.4 Ensaio de resistência à abrasão

O ensaio de abrasão é usado para avaliar o desgaste do material quando este está sujeito à fricção de um determinado abrasivo.

Para caracterizar a resistência dos revestimentos aplicados foi utilizado um equipamento de abrasão linear da marca TABER, modelo RT-501B, apresentado na figura 3.16.



Figura 3.16 – Equipamento de Abrasão

Para além do elemento abrasivo em contacto com a amostra, é atribuída uma determinada carga através da colocação de discos de aço no topo do braço que é, depois, dotado de um movimento linear.

O grau de desgaste depende da dureza (normalmente inversamente proporcional) e natureza do filme, do abrasivo usado, da área de contato com o abrasivo, da carga aplicada e da velocidade linear do varrimento.

Os parâmetros de ensaio foram adaptados pela empresa às suas necessidades comparativas (entre diversos ensaios e produções) e de aprovação mediante os requisitos dos clientes. A tabela 3.31 apresenta as condições de ensaio usadas neste trabalho.

Tabela 3.31 – Parâmetros do ensaio de abrasão

Condições de Ensaio				
Abrasivo	Área do elemento abrasivo	Velocidade	Distância percorrida a cada ciclo	Carga
Scotch-brite 07611	0,78 cm ²	2 ± 0,5 m/min	36 mm	5 N

A classificação pode ser feita no que respeita ao número de ciclos realizados até se observar o substrato ou pela análise da percentagem de área ou volume removidos após um determinado número de ciclos.

Neste caso, a empresa optou pelo método de caracterização do número de ciclos realizados até se visualizar o substrato, uma vez que eram expectáveis grandes diferenças de resistência e, portanto, o número de ciclos definido para se avaliar a área afetada era difícil de definir. O ensaio foi feito com paragens de 10 em 10 ciclos para se observar o aspeto da superfície.

Tendo em conta as condições de ensaio, o histórico interno de aprovações e o facto de se tratar de uma fase de análise de viabilidade, a empresa definiu 1000 ciclos como objetivo mínimo de resistência ao desgaste das amostras.

3.5.5 Ensaio de resistência à corrosão (nevoeiro salino neutro)

O ensaio de nevoeiro salino tem como principal objetivo verificar, de forma acelerada, o comportamento e resistência de materiais e revestimentos perante uma atmosfera corrosiva. O ensaio é realizado em câmara fechada e em ambiente controlado, no qual é pulverizada uma solução de cloreto de sódio (NaCl, 5%).

O teste foi executado segundo a norma ISO 9227 [52] e a figura 3.17 apresenta o equipamento utilizado.



Figura 3.17 – Câmara de Nevoeiro Salino

A tabela 3.32 expõe os parâmetros de ensaio usados, sendo que a temperatura, a taxa de deposição de solução (controlada através de um coletor de referência) e o pH da solução são verificados a cada 24H. A temperatura e a taxa de deposição são ajustadas por alterações na parametrização do equipamento, enquanto que o pH é ajustado com recurso a um ácido (HCl diluído) ou uma base (NaOH diluído) consoante os valores registados.

Tabela 3.32 – Parâmetros do ensaio de nevoeiro salino

NaCl	Número de horas	pH	Temperatura	Volume de solução recolhida	Concentração da solução Salina
Sal Laboratorial	200	6,5–7,2	35 °C ± 2 °C	1,5 ml/h ± 0,5 ml/h	50 g/l ± 5 g/l

No final do ensaio, as peças são analisadas de forma visual despistando o surgimento de delaminação do filme, alterações na tonalidade e o aparecimento de produtos de corrosão como poros, fendas, empolamentos do revestimento ou manchas.

CAPÍTULO 4 – ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.1 Provete de ensaio

Conforme previsto, foram injetados cerca de 300 provetes, em ABS, para serem revestidos nas diversas variações de ensaios planejados. A figura 4.1 apresenta um exemplo das peças produzidas.

Embora para alguns ensaios de caracterização as duas partes da peça tenham sido separadas, aproveitou-se a zona do “jito” para o suporte no processo de aplicação do *basecoat* e no processo de deposição PVD.

A intervenção mecânica no molde (anterior a este trabalho) para a formação de zonas com diferentes rugosidades foi bem-sucedida, sendo apresentadas, na figura 4.2, as 5 zonas com diferentes relevos identificadas com as letras A, B, C (acabamento original), D e E. O valor da rugosidade foi caracterizado no final deste capítulo fazendo-se o estudo comparativo entre uma peça injetada, uma peça com revestimento PVD direto e uma peça após a aplicação final de todo o processo (*basecoat + PVD*).

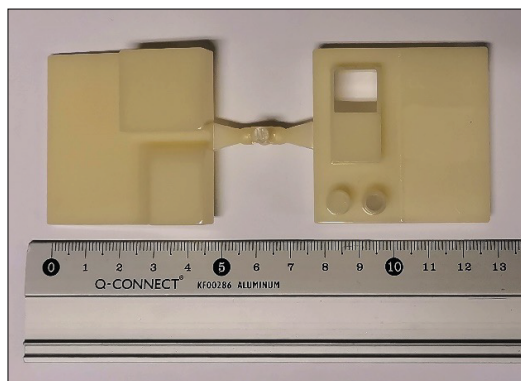


Figura 4.1 – Provete de ensaio, em ABS

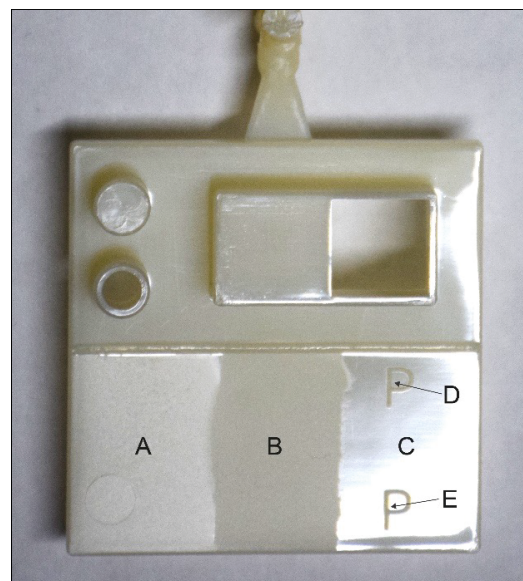


Figura 4.2 – Zonas de diferentes rugosidades

4.2 Aplicação do *basecoat*

Apesar do estudo prévio, foi necessária nova familiarização com os equipamentos de aplicação do *basecoat* e respetiva afinação dos parâmetros de funcionamento. Alcançar uma aplicação satisfatória era condição necessária para que o sucesso dos ensaios de deposição PVD (principal foco deste trabalho) não fosse comprometido.

No que respeita à aplicação na cabine de pintura, apesar de todas as afinações e ensaios realizados, não se conseguiu alcançar uma deposição perfeita tendo persistido problemas de ocorrência de “casca de laranja”, excesso de deposição nas arestas ou falta de material nas zonas com ângulos de 90°. Apesar disso, considerou-se ter-se alcançado uma boa base para a deposição dos filmes PVD pelo que, e tendo em conta que se trata de um estudo preliminar, os defeitos mencionados foram desvalorizados. Num eventual contexto produtivo estas imperfeições poderiam constituir um impedimento de aprovação pelo cliente final tendo em conta a implicação estética no produto.

O estágio de cura no forno UV também teve de ser alvo de alguns ensaios de varrimento de forma a que, por um lado, se garantisse a correta cura da resina aplicada e, por outro, não se provocasse deformação ou danificação do substrato polimérico. Foi, por isso, necessário encontrar o melhor compromisso entre o tempo de estágio e a potência aplicada. Na figura 4.3 podemos observar uma peça que, devido a exposição excessiva à radiação, deformou.

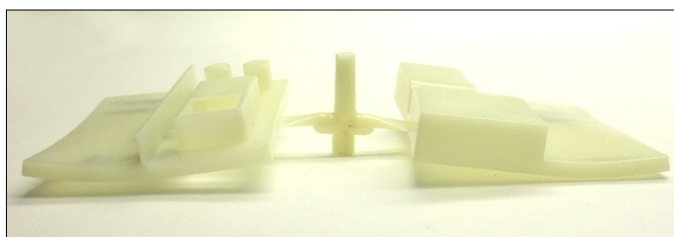


Figura 4.3 – Peça com deformação provocada pelo processo de cura no forno UV

A figura 4.4 apresenta a comparação entre dois provetes com e sem aplicação do *basecoat*. Ainda que na imagem não seja evidente a presença do *basecoat*, é notória a diminuição da rugosidade e respetivo nivelamento da superfície. Contudo, zonas de maior relevo (zonas “P”) continuam a ser visíveis, ainda que de forma mais ténue.

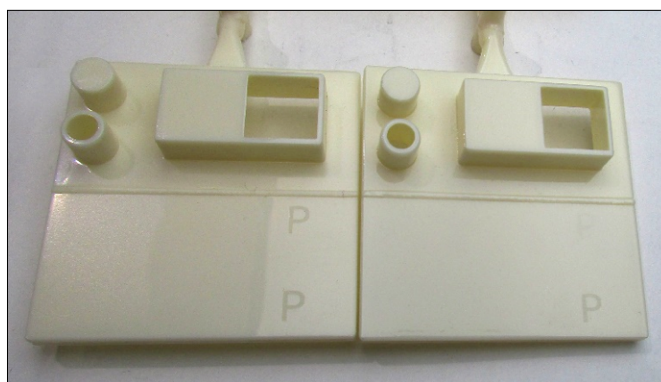


Figura 4.4 – Comparação entre provetes sem aplicação de *basecoat* (à esquerda) e com aplicação (à direita)

4.3 Aplicação PVD

4.3.1 Fase 1 – Validação de conceito

Conforme previsto, a primeira fase do estudo teve por base uma abordagem preliminar com processos pré-existentes na empresa, sendo o objetivo genérico verificar a viabilidade do conceito. Apesar de não se ter realizado qualquer ajuste nos parâmetros de deposição, foi realizado, nesta fase, o conjunto total de caracterizações definidas para este trabalho de forma a que, eventuais fragilidades do processo, fossem, desde logo, detetadas e as fases seguintes reformuladas consoante os dados obtidos.

Nos pontos seguintes são apresentados os resultados da análise visual, medição de cor, ensaio de *cross-cut*, ensaio de abrasão, medição de espessura e ensaio de exposição ao nevoeiro salino.

4.3.1.1 Análise visual

No que respeita ao aspeto global das peças, a abordagem foi bem-sucedida tendo permitido obter, desde logo, peças com aspeto e “toque” metalizado, sem presença dos riscos da superfície e com aparente boa adesão. Não obstante de se considerar um resultado muito promissor, existem alguns defeitos de deposição como o notório efeito de “casca de laranja” em algumas superfícies, a presença de pequenos poros e a deposição menos uniforme em zonas fechadas ou com ângulos de 90°. Estes problemas estão, na sua maioria, associados ao processo de aplicação da resina na cabine de pintura e, por isso, são transversais às versões de *Sputtering* (ensaios 1.1, 1.2 e 1.3) e de Arco Catódico (ensaios 2.1, 2.2 e 2.3).

No que respeita à tonalidade, as peças ficaram, na globalidade, mais escuras face a uma peça cromada pelo processo convencional. Ainda assim, as peças que terminam apenas em Cr depositado por Arco Catódico (ensaios 2.2 e 2.3) estão muito próximas do pretendido. A terminação com CrN, no processo de Arco Catódico, revelou uma tonalidade “amarelada” distinta da tonalidade verificada com a deposição de CrN por *Sputtering*.

As figuras 4.5, 4.6 e 4.7 apresentam exemplos das amostras produzidas no ensaio de deposição por *Sputtering*, ao passo que as figuras 4.8, 4.9 e 4.10 mostram as amostras dos ensaios por Arco Catódico.

Deposições por Sputtering



Figura 4.5 – Exemplo de amostras do ensaio 1.1



Figura 4.6 – Exemplo de amostras do ensaio 1.2



Figura 4.7 – Exemplo de amostras do ensaio 1.3

Deposições por Arco Catódico



Figura 4.8 – Exemplo de amostras do ensaio 2.1



Figura 4.9 – Exemplo de amostras do ensaio 2.2



Figura 4.10 – Exemplo de amostras do ensaio 2.3

4.3.1.2 Medição das coordenadas de cor

As tabelas 4.1 e 4.2 apresentam as coordenadas de cor (espaço *CIELAB*) para as deposições por *Sputtering* e por Arco Catódico, respetivamente.

Deposições por *Sputtering*

Tabela 4.1 – Coordenadas de cor dos ensaios 1.1, 1.2 e 1.3

ENSAIO	RESULTADOS						
	Coordenadas de Cor			Variação face à cor da cromagem			
	L*	a*	b*	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE
1.1	63,73	0,43	2,83	19,49	0,38	1,00	19,52
1.2	63,08	0,06	1,94	20,16	0,01	0,11	20,16
1.3	62,41	0,21	2,72	20,83	0,16	0,89	20,85

Deposições por Arco Catódico

Tabela 4.2 – Coordenadas de cor dos ensaios 2.1, 2.2 e 2.3

ENSAIO	RESULTADOS						
	Coordenadas de Cor			Variação face à cor da cromagem			
	L*	a*	b*	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE
2.1	70,70	0,90	3,42	12,54	0,85	1,59	12,67
2.2	82,51	-0,43	-0,50	0,73	0,38	2,33	2,47
2.3	82,80	-0,30	-0,72	0,44	0,35	2,55	2,61

No que respeita ao processo de *Sputtering*, as medições de cor validam a análise visual das amostras, confirmando uma diferença muito considerável entre as amostras produzidas nestes ensaios e as amostras cromadas. Não se verifica uma diferença significativa entre os filmes de Cr e CrN depositados por esta via.

No que concerne às amostras dos ensaios de Arco Catódico os resultados demonstram uma aproximação muito satisfatória à cor da cromagem quando a última camada é metálica. A deposição de CrN, contudo, afasta-se da cor pretendida e adquire uma tonalidade “amarelada” escura, fruto de um valor de b^* superior às restantes amostras e um valor de L^* inferior. Este aspeto é característico da reação resultante da introdução de N_2 .

A maior pureza dos alvos no processo de Arco Catódico e uma maior reatividade do processo de *Sputtering* perante eventuais contaminações residuais na câmara de vácuo, poderão justificar as diferenças obtidas nas deposições metálicas das duas tecnologias em estudo.

4.3.1.3 Ensaio de *cross-cut*

O ensaio de *cross-cut* não revelou qualquer problema de desprendimento ou degradação do revestimento em nenhuma das amostras testadas. Demonstra, assim, a excelente adesão ao substrato do conceito de revestimento proposto.

As figuras 4.11 e 4.12 expõem os resultados segundo a escala de classificação da norma ISO 2409. São apresentados, também, os registos fotográficos das zonas de teste depois do ensaio (após ser retirada a fita-cola). As imagens foram recolhidas com o auxílio da lupa (x6).

Deposições por Sputtering

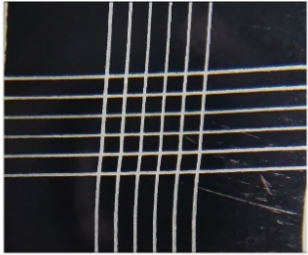
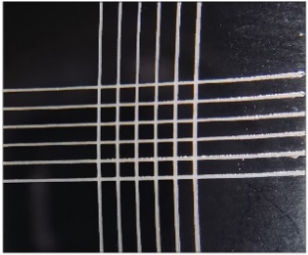
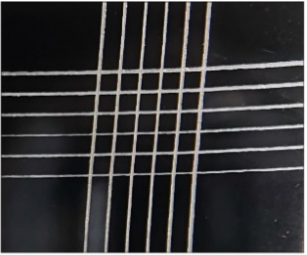
Ensaio	1.1	1.2	1.3
			
Classificação	0	0	0

Figura 4.11 – Resultados do ensaio de *cross-cut* (fase 1- *Sputtering*)

Deposições por Arco Catódico

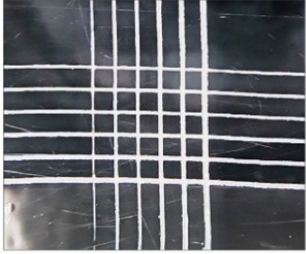

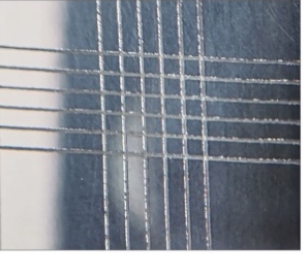
Ensaio	2.1	2.2	2.3
			
Classificação	0	0	0

Figura 4.12 – Resultados do ensaio de *cross-cut* (fase 1 - Arco Catódico)**4.3.1.4 Medição de espessura**

Uma vez que estamos perante espessuras muito reduzidas, o sistema de medição está mais suscetível a variações e instabilidade provocadas por perturbações do meio envolvente. Essas interferências são visíveis em algumas medições, mas, para mitigar esse problema, foram efetuadas 5 medições e obtido o valor médio (e respetivo desvio-padrão).

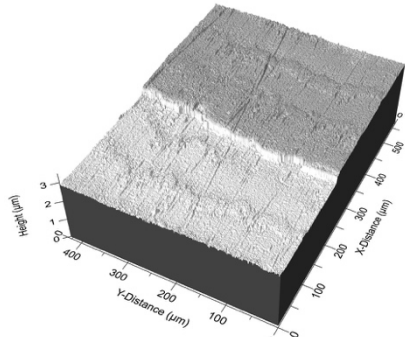
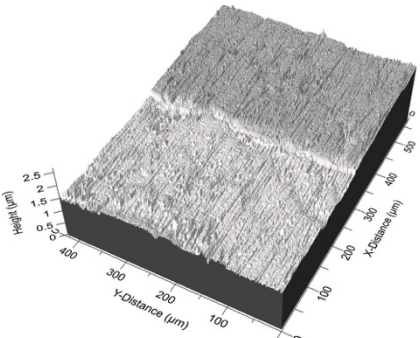
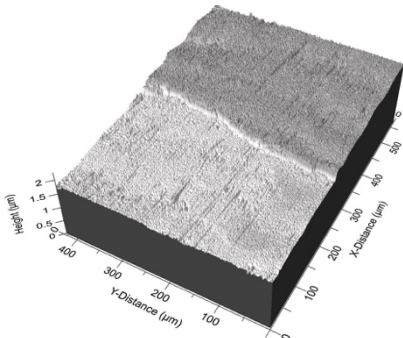
Conforme já referido, o facto de a análise ser feita numa chapa inox (controlo interno habitual), faz com que o valor absoluto da medição não seja tido como o valor exato da espessura do revestimento nas amostras de teste. Ainda assim, permitem ter uma aproximação e funcionam como fator comparativo entre ciclos.

Dos valores obtidos fica claro a confirmação dos pressupostos iniciais de se verificar uma taxa de deposição superior na tecnologia de Arco Catódico face ao *Sputtering* (cerca de 15% nas deposições metálicas) e de os filmes de Cr também crescerem de forma mais rápida comparativamente aos filmes de CrN.

As medições e respetivas imagens da topografia da superfície encontram-se nas tabelas 4.3 e 4.4.

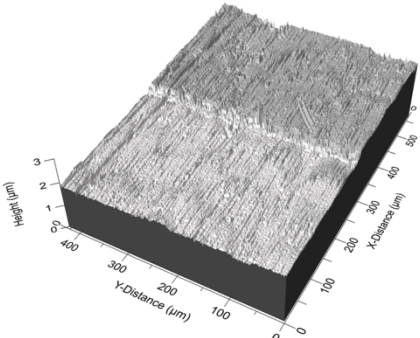
Deposições por Sputtering

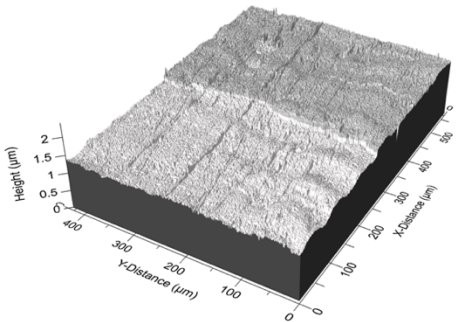
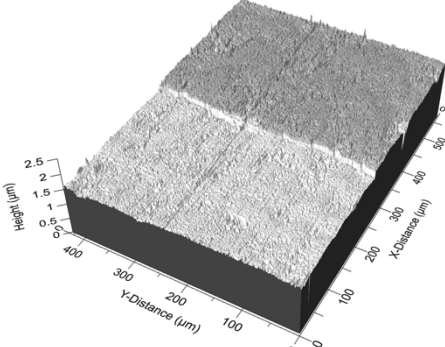
Tabela 4.3 – Espessuras dos ensaios da fase 1 (Sputtering)

Ensaio	Imagem	Espessura média (μm)	Desvio-Padrão (μm)
1.1		0,25	0,04
1.2		0,18	0,03
1.3		0,22	0,03

Deposições por Arco Catódico

Tabela 4.4 – Espessuras dos ensaios da fase 1 (Arco Catódico)

Ensaio	Imagem	Espessura média (μm)	Desvio-Padrão (μm)
2.1		0,19	0,03

2.2		0,15	0,04
2.3		0,20	0,03

4.3.1.5 Ensaio de abrasão

Embora já fosse expectável, o ensaio de abrasão foi o teste onde se revelaram maiores debilidades das deposições efetuadas. Apesar do aspeto satisfatório e de uma excelente adesão, a resistência ao desgaste é consideravelmente menor face ao requerido pela indústria e face aos objetivos internos da empresa para esta fase do desenvolvimento (1000 ciclos). Nenhuma das versões passou os 50 ciclos de teste sem que fosse visível o substrato da peça, o que é um número manifestamente reduzido e distante do pretendido (cerca de 5%). Embora se tenham aplicado processos simples e de curta duração, este ponto veio demonstrar o porquê de uma das soluções alternativas atualmente no mercado necessitar de proteção extra, dada através da aplicação de uma camada superior de resina (*topcoat*).

No que respeita aos ensaios de *Sputtering*, embora não se tenham efetuado variações significativas, existem alguns sinais interessantes. Destaque para o ensaio 1.2 onde, apesar da espessura inferior, a colocação de uma fase intermédia de CrN entre duas fases metálicas provocou um ligeiro aumento da resistência. Este ensaio corrobora a vantagem da deposição de multicamadas.

As deposições por Arco Catódico também revelam uma resistência à abrasão muito baixa, fazendo prevalecer a ideia de que o ponto forte desta tecnologia é a cor obtida (Cr). Apesar do ensaio 2.3 ter um resultado superior não será relevado, pela dimensão da melhoria e,

também, porque tratando-se de uma deposição metálica tem associada uma maior espessura.

A figura 4.13 exemplifica a realização de um ensaio e as tabelas 4.5 e 4.6 apresentam os resultados e respetiva evolução fotográfica (verificação de 10 em 10 ciclos).

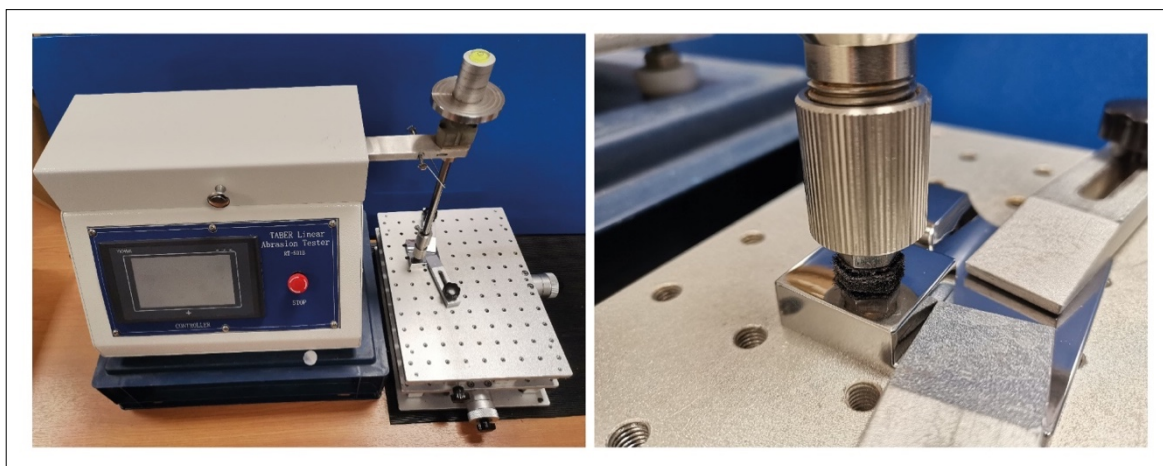


Figura 4.13 – Realização do ensaio de resistência à abrasão




Deposições por Sputtering

Tabela 4.5 – Resultados da resistência à abrasão dos ensaios da fase 1 (*Sputtering*)

Ensaio	Registo evolução do ensaio	Número de ciclos OK
1.1		30
1.2		50
1.3		20

Deposições por Arco Catódico

Tabela 4.6 – Resultados da resistência à abrasão dos ensaios da fase 1 (Arco Catódico)

Ensaio	Registo evolução do ensaio	Número de ciclos OK
2.1	 <p style="text-align: center;">10 20 30</p>	20
2.2	 <p style="text-align: center;">10 20 30</p>	20
2.3	 <p style="text-align: center;">10 20 30 40</p>	30

4.3.1.6 Ensaio de corrosão (nevoeiro salino)

O ensaio de exposição ao nevoeiro salino constituiu o último teste de caracterização preliminar do conceito proposto. Por uma questão de disponibilidade do equipamento, as versões da fase 1 aguardaram a realização dos ensaios da fase 2 e foram realizados em simultâneo. O resultado veio revelar uma excelente resistência à corrosão sem qualquer surgimento de produtos de corrosão ou degradação do revestimento em nenhuma das versões.

Em termos de cor, os parâmetros L^* e b^* subiram ligeiramente após a realização do ensaio (cerca de 2 valores na maioria dos casos), mas o impacto visual não é significativo e o valor do ΔE face ao valor inicial está numa gama aceitável.

A figura 4.14 apresenta a disposição das amostras na câmara de ensaio e, nas tabelas 4.7 e 4.8 são expostos os resultados das amostras de deposição por *Sputtering* e por Arco Catódico, respetivamente.

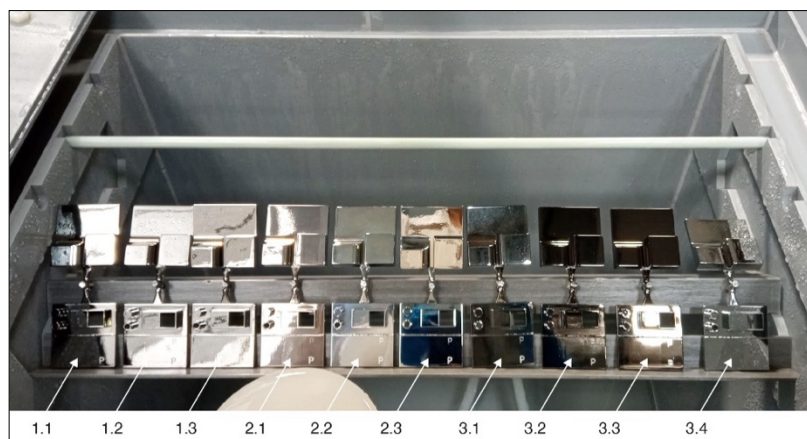


Figura 4.14 – Disposição das peças na câmara de Nevoeiro Salino

Deposições por Sputtering

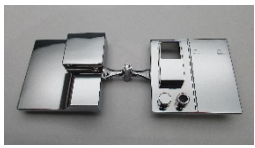

Tabela 4.7 – Resultados da resistência à corrosão dos ensaios da fase 1 (Sputtering)

Ensaio	Registro fotográfico pós-ensaio	Número de horas OK	Coordenadas L*a*b*				
			Após o ensaio	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE
1.1		200h *presença de pequenas manchas que desaparecem após limpeza	L*=66,51 a*=0,33 b*=4,49	2,76	0,10	1,66	3,22
1.2		200h	L*=65,10 a*=0,14 b*=3,81	2,02	0,08	1,87	2,75
1.3		200h	L*=64,73 a*=-0,34 b*=4,72	2,32	0,55	2,00	3,11

Deposições por Arco Catódico

Tabela 4.8 – Resultados da resistência à corrosão dos ensaios da fase 1 (Arco Catódico)

Ensaio	Registro fotográfico pós-ensaio	Número de horas OK	Coordenadas L*a*b*				
			Após o ensaio	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE
2.1		200h	L*=73,26 a*=-0,04 b*=4,72	2,56	0,94	1,30	3,02

2.2		200h	L*=84,86 a*=0,37 b*=2,33	2,35	0,80	2,83	3,76
2.3		200h	L*=85,53 a*=0,25 b*=1,42	2,73	0,55	2,14	3,51

4.3.1.7 Análise global – Fase 1

Apesar de se terem usado processos genéricos, no final desta fase foi já possível reunir um conjunto de dados e resultados que permitem aferir acerca da potencialidade do processo. De forma geral, o balanço foi positivo. Porém, tornou clara a necessidade de se encontrarem novas respostas a alguns dos problemas identificados.

A tabela 4.9 resume os resultados destes ensaios no que respeita às diversas caracterizações efetuadas. No que concerne ao aspeto visual foram desvalorizados os defeitos da aplicação do *basecoat* uma vez que estes podem ser otimizados na industrialização do processo.

Tabela 4.9 – Avaliação global das soluções testadas na fase 1

Tecnologia	Aspeto Visual	Cor comparativa (processo cromagem)	Adesão (<i>Cross-cut</i>)	Resistência à Abrasão	Resistência à corrosão
<i>Sputtering</i>	✓	✗	✓	✗	✓
Arco Catódico	✓	✓	✓	✗	✓

Um importante dado que importa destacar nesta fase é a análise da evolução da temperatura registada em cada um dos ensaios. Apesar de ligeiras variações entre ensaios e entre filmes de diferentes composições, foi possível aferir uma taxa média de aquecimento de 4,8°C/min no caso do processo de Arco Catódico e de 1,9°C/min no caso do *Sputtering*. Este facto corrobora a impossibilidade de se depositarem filmes com elevados tempos de deposição seguidos, principalmente através da tecnologia de Arco Catódico.

4.3.2 Fase 2

Na fase 2 procurou-se verificar o efeito do aumento do tempo de deposição nos filmes de Cr + CrN, depositados por *Sputtering* na fase anterior. Testou-se, ainda, a possibilidade de

se usarem as duas tecnologias no mesmo revestimento (neste caso, *Sputtering* na base e Arco Catódico no topo).

4.3.2.1 Análise Visual

Visualmente, as amostras corresponderam ao esperado, tendo a amostra do ensaio 3.1 uma tonalidade um pouco mais clara em comparação com os ensaios 3.2 e 3.3 mas a diferença é pouco significativa. Todas as amostras têm, aparentemente, uma boa adesão o que, a se comprovar, ganha especial relevo no ensaio 3.4 uma vez que resulta da conjugação das duas tecnologias e tem uma tonalidade muito próxima de uma peça cromada.

As figuras 4.15 a 4.18 apresentam os resultados dos 4 ensaios realizados nesta fase.



Figura 4.15 - Exemplo de amostras do ensaio 3.1



Figura 4.16 - Exemplo de amostras do ensaio 3.2



Figura 4.17 – Exemplo de amostras do ensaio 3.3



Figura 4.18 – Exemplo de amostras do ensaio 3.4

4.3.2.2 Medição das Coordenadas de Cor

A medição das coordenadas $L^*a^*b^*$ validam as considerações da análise visual das amostras. Existe uma subida do valor do parâmetro L (cerca de 3 valores) na amostra do ensaio 3.1 embora a diferença seja apenas perceptível por comparação (lado a lado) com amostras mais escuras (3.2 e 3.3). O valor de ΔE do ensaio 3.4 valida a sua proximidade à cor da cromagem galvânica, sendo muito semelhante ao registado no ensaio 2.3 (apenas deposição metálica).

A tabela 4.10 apresenta os resultados e respetivos intervalos face à cor pretendida.

Tabela 4.10 – Coordenadas de cor dos ensaios 3.1, 3.2, 3.3 e 3.4

ENSAIO	RESULTADOS						
	Coordenadas de Cor			Variação face à cor da cromagem			
	L*	a*	b*	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE
3.1	66,49	0,33	2,19	16,75	0,28	0,36	16,76
3.2	63,31	0,57	2,81	19,93	0,52	0,98	19,96
3.3	63,16	0,62	3,08	20,08	0,57	1,25	20,13
3.4	83,03	-0,23	-0,31	0,21	0,28	2,14	2,17

4.3.2.3 Ensaio de Cross-cut

À semelhança do que aconteceu na fase 1, todas as amostras revelaram uma excelente adesão não tendo sido registado qualquer problema no ensaio de *cross-cut*.

Os resultados encontram-se expostos na figura 4.19.


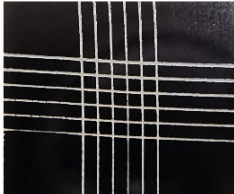
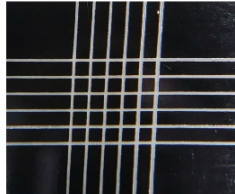
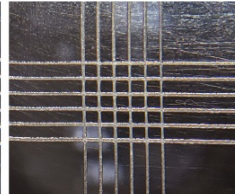
Ensaio	3.1	3.2	3.3	3.4
				
Classificação	0	0	0	0

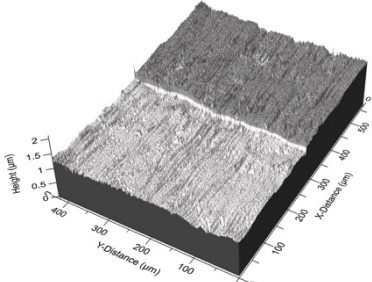
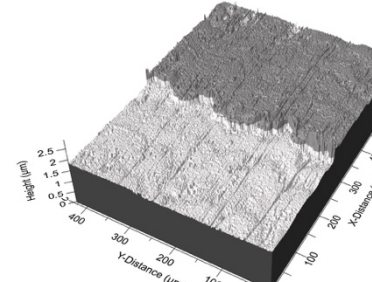
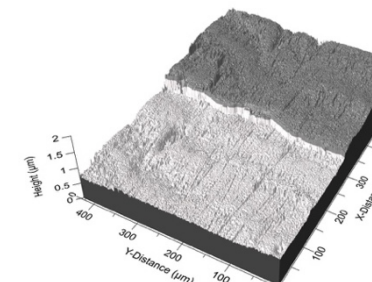
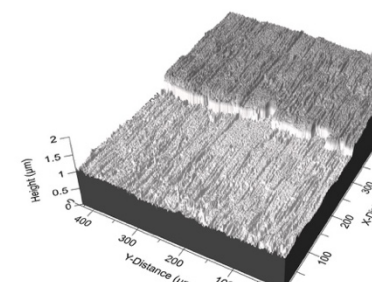
Figura 4.19 – Resultados dos ensaios de *cross-cut* (fase 2)

4.3.2.4 Medição de Espessura

As medições de espessuras, apresentadas na tabela 4.11, revelaram, como esperado, um aumento da dimensão do filme com o aumento do tempo de deposição.

Embora uma amostragem de 3 ensaios seja reduzida e, a partir de determinado momento, o crescimento do filme de CrN poder deixar de ser linear (por envenenamento dos alvos, por exemplo), parece possível apurar um valor aproximado para a taxa de crescimento do CrN. Esse valor rondará os $0,011 \mu\text{m} / \text{min}$ nas condições testadas.

Tabela 4.11 – Espessuras dos ensaios da fase 2

Ensaio	Imagem	Espessura média (μm)	Desvio-Padrão (μm)
3.1		0,30	0,04
3.2		0,37	0,05
3.3		0,43	0,03
3.4		0,24	0,03

4.3.2.5 Ensaio de Abrasão

O aumento de espessura dos filmes de Cr + CrN depositados por *Sputtering* provocou um aumento da resistência à abrasão, contudo, numa dimensão ainda pouco significativa face ao objetivo final. O incremento de 300 segundos provocou uma melhoria de 20 ciclos entre os ensaios 1.1 e 3.1 e de 30 ciclos entre o ensaio 3.2 e 3.3. Uma vez que o ensaio 1.1 tinha já uma deposição de 600s de CrN, parece existir uma tendência crescente na influência do CrN com o aumento do tempo de deposição. Contudo, no ensaio 3.3 a evolução voltar a ser menos notória, o que pode significar alguma degradação das condições de deposição com o aumento de tempo. Trata-se, porém, de uma amostragem reduzida para se poder expor estas conclusões com um elevado grau de certeza.

No que respeita ao ensaio 3.4, parece existir uma ligeira melhoria da condição de resistência usando as duas tecnologias face ao uso individual de cada uma delas.

A tabela 4.12 resume os resultados discutidos nos parágrafos anteriores.

Tabela 4.12 – Resultados da resistência à abrasão dos ensaios da fase 2





Ciclo	Número de ciclos de abrasão OK
3.1	50
3.2	80
3.3	90
3.4	60

4.3.2.6 Ensaio de corrosão (nevoeiro salino)

Depois dos dados obtidos na fase 1, não seria esperado registar-se qualquer problema de corrosão no ensaio de exposição ao nevoeiro salino. A tabela 4.13 apresenta os resultados que validam essa previsão, não se tendo verificado o aparecimento de produtos de corrosão nem a degradação dos revestimentos.

No que respeita à cor, verifica-se, novamente, um ligeiro aumento dos valores dos parâmetros L e b. São apresentadas, também, as variações face à cor original.

Tabela 4.13 – Resultados da resistência à corrosão dos ensaios da fase 2

Ensaio	Registo fotográfico pós-ensaio	Número de horas OK	Coordenadas L*a*b*				
			Após o ensaio	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE
3.1		200h	L*=69,04 a*=0,32 b*=4,19	2,55	0,01	2,00	3,24
3.2		200h	L*=66,03 a*=-0,75 b*=3,54	2,72	1,32	0,73	3,11
3.3		200h	L*=65,98 a*=0,21 b*=3,85	2,82	0,41	0,77	2,95
3.4		200h	L*=84,04 a*=-0,21 b*=0,60	1,01	0,02	1,91	2,16

4.3.2.7 Análise global – Fase 2

Esta fase veio demonstrar que um maior tempo de deposição ajuda a uma maior resistência do revestimento ao desgaste, não significando, contudo, a presença de um filme mais duro e contribuindo, apenas, para retardar a observação do substrato durante o desgaste. É, portanto, um método mais eficaz no incremento da resistência à fricção do que, por exemplo, na resistência ao impacto.

O aumento da resistência ao desgaste por via do aumento do tempo de deposição deve ser cuidado uma vez que afeta, desde logo, a competitividade do processo, mas, também, porque expõe o substrato a solicitações térmicas superiores e, se depositado de forma exagerada, leva à geração de tensões superficiais no filme que farão degradar o seu desempenho.

O facto de se ter conseguido depositar com sucesso uma camada por Arco Catódico após a deposição de Cr + CrN por *Sputtering* na base torna o processo bastante versátil, quer seja para dotar a peça de uma cor próxima da cromagem quer de outras cores ou propriedades. Será uma estratégia útil, por exemplo, para contornar problemas de energia térmica excessiva provocada por filmes depositados exclusivamente pela tecnologia de Arco Catódico. Porém, tendo camadas de tonalidades diferentes, no processo de desgaste

pode haver uma alteração significativa da cor antes de se observar o substrato. Dependendo da aplicação e da dimensão da alteração, este ponto pode ou não ser uma desvantagem.

A tabela 4.14 apresenta a avaliação global desta fase de ensaios, sendo a réplica da tabela já apresentada na fase 1, com a melhoria de se ter encontrado uma solução alternativa que conjuga uma deposição por *Sputtering* na base com a obtenção de cor por Arco Catódico.

O problema que é alvo de maior preocupação, e por isso foi o foco da fase 3, é a reduzida resistência ao desgaste.

Tabela 4.14 – Avaliação global das soluções testadas na fase 2

Tecnologia	Aspeto Visual	Cor comparativa (processo cromagem)	Adesão (<i>Cross-cut</i>)	Resistência à Abrasão	Resistência à corrosão
<i>Sputtering</i>	✓	✗	✓	✗	✓
<i>Sputtering</i> + Arco Catódico	✓	✓	✓	✗	✓

4.3.3 Fase 3 - Aumento da resistência à abrasão

Esta fase teve por base a resolução do principal problema do processo proposto, identificado nas fases 1 e 2 – a reduzida resistência ao desgaste. Para além disso, a familiarização com uma nova tecnologia (HiPIMS) foi um ponto de destaque deste trabalho e aumentará, certamente, o conjunto de soluções produtivas da empresa. Ainda assim, e no âmbito deste estudo, assumiu-se a parametrização geral da fonte indicada pelo fabricante para esta aplicação tendo sido, contudo, estudada a influência da variação da potência de pico.

No que respeita à definição das variáveis de deposição, apenas o primeiro ensaio permitiu o ajuste da melhor configuração para os ensaios seguintes, o que condicionou a eficiência do desenvolvimento.

Apresentam-se, nos pontos seguintes, os resultados globais e respetivas análises das variações de parâmetros testadas.

4.3.3.1 Influência da variação do tempo de deposição

Uma vez que estamos perante uma tecnologia com a geração de um filme, teoricamente, mais denso e compacto importa perceber como cresce e que influência tem o tempo de deposição nas caracterizações do produto final.

O estudo, à semelhança de todos os ensaios da fase 3, foi realizado apenas na fase de CrN uma vez que é essa camada que terá um papel mais ativo na atribuição das características pretendidas ao revestimento. Não devemos, contudo, deixar de lado o estudo futuro dos parâmetros de deposição da fase metálica de transição entre o substrato e a camada de CrN.

A tabela 4.15 apresenta o resultado de todas as caracterizações realizadas.

Tabela 4.15 – Resultados dos ensaios de variação do tempo de deposição da fase de CrN

Ciclo	Tempo de deposição da fase de CrN (s)	Resultados				
		Coordenadas de Cor	Número de ciclos de abrasão OK	Cross-Cut	Espessura (μm)	Desvio-Padrão (μm)
4.1	600	L*=66,33 a*=0,70 b*=3,16	60	0	0,16	0,03
4.2	1200	L*=65,62 a*=0,57 b*=2,58	70	0	0,24	0,03
4.3	1800	L*=65,97 a*=0,61 b*=2,73	80	0	0,31	0,04
4.4	2400	L*=64,25 a*=0,56 b*=2,85	140	0	0,36	0,03
4.5	3000	L*=64,57 a*=0,61 b*=2,75	80	0	0,44	0,04
4.6	3600	L*=63,96 a*=0,53 b*=2,49	90	0	0,55	0,03

De forma a permitir uma análise global da resistência ao desgaste é apresentada, na figura 4.20 a evolução gráfica.

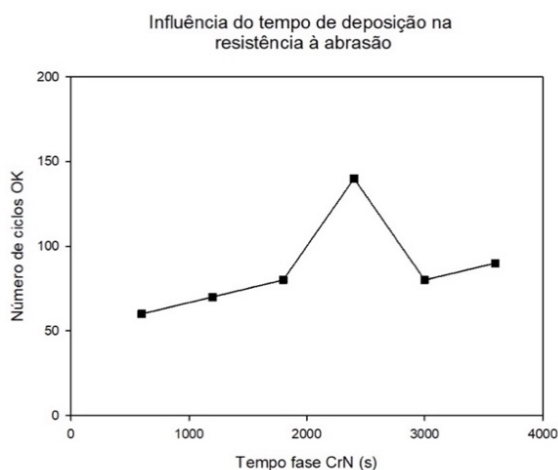


Figura 4.20 – Evolução da resistência ao desgaste com o aumento do tempo da fase de CrN

Entre os ciclos com deposições de CrN de 600 e 2400 segundos a taxa de deposição dessa fase foi de aproximadamente $0,007 \mu\text{m}/\text{min}$, não sendo, contudo, linear. Entre a deposição com 2400 e a deposição com 3600 segundos o filme cresceu com uma taxa de deposição superior. Este facto pode ter por base a influência de uma maior temperatura (e respetiva energia cinética das partículas) na taxa de deposição ou o facto do filme se tornar menos denso e menos compacto com o aumento do tempo. Esta segunda hipótese está de acordo com a redução da resistência ao desgaste depois dos 2400 segundos de deposição. Contudo, a degradação apresentada não é suficiente para afetar o desempenho do filme no ensaio de cross-cut.

Embora existam outras variáveis que influenciam os resultados, foi verificada já uma tendência que demonstra uma maior resistência ao desgaste destes filmes em comparação com as deposições por *Sputtering*, nas fases 1 e 2. Se, para espessuras comparativas de valores $\leq 0,31 \mu\text{m}$, o aumento parece ligeiro, para espessuras a rondar os $0,36\text{-}0,37 \mu\text{m}$ o incremento de resistência verificado foi de cerca de 75% (comparação entre o ensaio 4.4 e o ensaio 3.2).

Surpreendentemente, até ao ensaio 4.4, a taxa de deposição HiPIMS nas condições testadas parece estar muito próxima da taxa de deposição de *Sputtering*, embora as diferentes potências usadas nos ensaios (por limitação da fonte) retirem algum grau de certeza a esta informação. Ainda assim, destaque para o ensaio 3.2 que, em comparação com o ensaio 4.4 tem metade do tempo de deposição, mas o dobro da potência nos alvos (20kW face a uma potência média de 10kW no ensaio 4.4) e regista uma espessura idêntica, o que valida a análise anterior. Depois desse ensaio, a taxa de deposição por

HiPIMS é ainda superior mas acaba, contudo, por reduzir o desempenho do filme, anulando as vantagens desta alternativa.

Tendo em conta os dados apresentados, foi definido o valor de 2400 segundos de deposição da fase de CrN para os ensaios seguintes. Não podemos, contudo, deixar de destacar que a análise global da evolução gráfica deixa em aberto o facto do resultado aos 2400s poder ser um ponto fora da linha de tendência colocando em causa as conclusões tiradas. Não tendo sido o ensaio repetido, será validado nos varrimentos seguintes.

No que respeita à cor, as amostras encontram-se dentro da gama de valores obtidas com o processo de *Sputtering* nas fases 1 e 2. A tonalidade vai escurecendo (parâmetro L* mais baixo) com o aumento do tempo de deposição. Contudo, visualmente, o intervalo verificado ainda não é significativo.

Por fim, é importante analisar a evolução térmica dos ensaios. O registo da variação de temperaturas, na tabela 4.16, mostra que o parâmetro não aumenta de forma significativa com os incrementos de 600 segundos de deposição. Este é um ponto de elevada relevância nesta aplicação e, sendo que as deposições iniciam a temperaturas inferiores a 35°C, ainda existe uma margem significativa para o aumento de tempo.

Tabela 4.16 – Registo da variação da temperatura nos ensaios 4.1 a 4.6

Registo da variação da Temperatura						
Ensaio	4.1	4.2	4.3	4.4	4.5	4.6
$\Delta T(^{\circ}C)$	6,6	10,3	12,3	13,1	15,6	17,0

4.3.3.2 Influência da variação do fluxo de Árgon (Ar)

O fluxo de Árgon influencia, desde logo, a quantidade de átomos que bombardeiam o alvo pelo que afeta a quantidade de metal disponível para a reação. Neste caso em específico, e uma vez que os ensaios foram realizados a pressão constante, a variação do fluxo influencia o tempo de permanência do gás dentro da câmara.

Tentou-se abranger uma gama significativa de valores (de 75 a 300 sccms) de forma a se conseguir ter uma quantidade de dados considerável no intervalo de valores tipicamente usados nos processos produtivos da empresa.

A tabela 4.17 apresenta o resultado de todas as caracterizações realizadas.

Tabela 4.17 – Resultados dos ensaios de variação do fluxo de Ar na fase de CrN

Ciclo	Fluxo de Ar na fase de CrN (sccms)	Resultados				
		Coordenadas de Cor	Número de ciclos de abrasão OK	Cross-Cut	Espessura (μm)	Desvio-Padrão (μm)
5.1	75	L*=-59,79 a*=-0,60 b*=-2,64	80	OK	0,26	0,04
5.2	100	L*=-61,51 a*=-0,53 b*=-2,53	90	OK	0,32	0,03
5.3	125	L*=-61,42 a*=-0,53 b*=-2,67	90	OK	0,30	0,03
5.4	150	L*=-60,63 a*=-0,43 b*=-2,10	70	OK	0,33	0,02
5.5	175	L*=-61,08 a*=-0,53 b*=-2,62	150	OK	0,38	0,03
5.6	200	L*=-62,22 a*=-0,15 b*=-2,25	130	OK	0,37	0,03
5.7	225	L*=-63,45 a*=-0,32 b*=-2,23	100	OK	0,36	0,04
5.8	250	L*=-60,99 a*=-0,65 b*=-3,73	100	OK	0,39	0,03
5.9	275	L*=-62,40 a*=-0,44 b*=-2,97	80	OK	0,35	0,03
5.10	300	L*=-63,01 a*=-0,38 b*=-2,15	50	OK	0,33	0,04

De forma a permitir uma análise global da resistência ao desgaste é apresentada, na figura 4.21 a evolução gráfica.

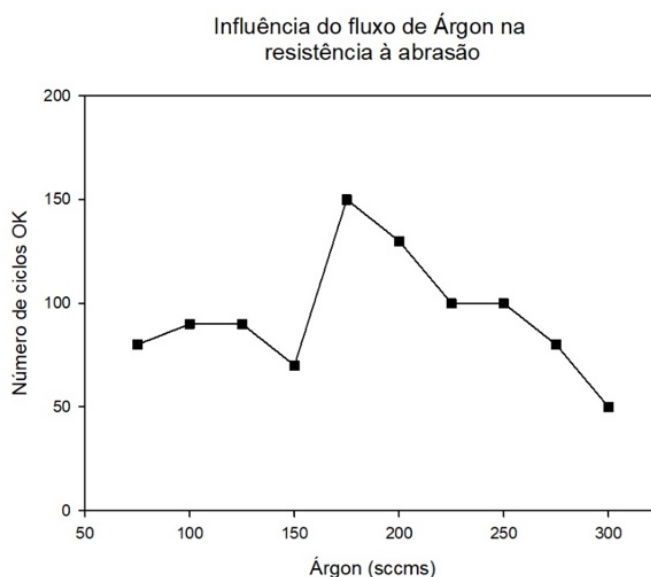


Figura 4.21 – Evolução da resistência ao desgaste com a variação do fluxo de Árgon na fase de CrN

A análise do gráfico torna claro que existe uma tendência crescente nos primeiros ensaios (à exceção do ensaio 5.4), verificando-se um pico máximo no ensaio 5.5, com um fluxo de 175 sccms de Ar. Nos ensaios seguintes, a tendência é decrescente. Esta evolução pode estar relacionada com uma reduzida quantidade de gás inerte nos ensaios iniciais e um excesso nos ensaios finais, quando comparados com a quantidade de gás reativo presente. Este facto afeta a estequiometria da reação para formação do composto de CrN_x podendo ocorrer contaminação dos alvos nos primeiros ensaios e, nos ensaios finais, mais deposição metálica do que do composto CrN. Mesmo que não exista excesso de N_2 nas primeiras deposições (fluxo é reduzido), os compostos formados podem não ser tão robustos quanto os formados aquando da introdução de fluxos superiores de Árgon. A deposição também é consideravelmente mais lenta.

Um ponto que pode ser relevante na explicação da segunda parte do gráfico é que o aumento do fluxo de Ar, embora a pressão constante, pode aumentar a colisão entre os iões e a entropia do sistema. Por um lado, o filme cresce de forma menos compacta e, por outro, pode haver uma quantidade considerável de átomos que não se direccionam para o substrato tendo em conta a desordem gerada no espaço de reação.

Um facto relevante desta série é o ensaio 5.5 que, ainda que com ligeiras variações, replica o resultado do ensaio 4.4.

Apesar dos diferentes comportamentos à abrasão, nenhum dos ensaios revelou problemas no teste de *cross-cut*.

No que respeita à cor final do revestimento, não existe uma tendência clara, ainda assim, valores mais baixos registam valores do parâmetro L^* também mais baixos (59 com 75 sccms e 63 com 300 sccms) o que está de acordo com uma razão Ar/N₂ menor nos primeiros ensaios.

Em termos térmicos, não parece existir uma influência direta do fluxo de Árgon na evolução da temperatura ao longo da deposição. Os dados estão presentes na tabela 4.18.

Tabela 4.18 – Registo da variação da temperatura nos ensaios 5.1 a 5.10

Registo da variação da Temperatura										
Ensaio	5.1	5.2	5.3	5.4	5.5	5.6	5.7	5.8	5.9	5.10
$\Delta T(^{\circ}C)$	14,1	15,0	14,3	12,7	12,5	15,2	14,9	11,7	11,3	13,6

4.3.3.3 Influência da variação do fluxo de Azoto (N₂)

Na mesma lógica da série de ensaios anteriores, este estudo é importante para se perceber o fenómeno da reação na formação do composto de CrN e conseqüentes implicações da variação dos gases (neste caso reativo) no desempenho do filme.

A tabela 4.19 apresenta o resultado de todas as caracterizações realizadas.

Tabela 4.19 – Resultados dos ensaios de variação do fluxo de N₂ na fase de CrN

Ensaio	Fluxo de N ₂ na fase de CrN (sccms)	Resultados				
		Coordenadas de Cor	Número de ciclos de abrasão OK	Cross-Cut	Espessura (μm)	Desvio-Padrão (μm)
6.1	25	$L^*=63,41$ $a^*=0,52$ $b^*=2,38$	140	OK	0,36	0,04
6.2	35	$L^*=63,98$ $a^*=0,47$ $b^*=2,46$	160	OK	0,37	0,03
6.3	45	$L^*=64,03$ $a^*=0,61$ $b^*=2,85$	400	OK	0,38	0,03
6.4	55	$L^*=62,14$ $a^*=0,84$ $b^*=3,01$	250	OK	0,35	0,03
6.5	65	$L^*=59,72$ $a^*=1,02$ $b^*=2,74$	110	OK	0,33	0,03

6.6	75	$L^*=-58,41$ $a^*=0,81$ $b^*=2,10$	320	OK	0,36	0,04
6.7	85	$L^*=-54,63$ $a^*=0,25$ $b^*=2,36$	240	OK	0,33	0,02
6.8	95	$L^*=-50,30$ $a^*=0,61$ $b^*=2,15$	350	OK	0,36	0,03
6.9	105	$L^*=-49,38$ $a^*=0,37$ $b^*=2,29$	120	OK	0,31	0,03
6.10	115	$L^*=-48,92$ $a^*=0,25$ $b^*=2,11$	100	OK	0,28	0,04
6.11	125	$L^*=-49,68$ $a^*=-0,16$ $b^*=1,33$	100	OK	0,29	0,04

De forma a permitir uma análise global da resistência ao desgaste é apresentada, na figura 4.22 a evolução gráfica.

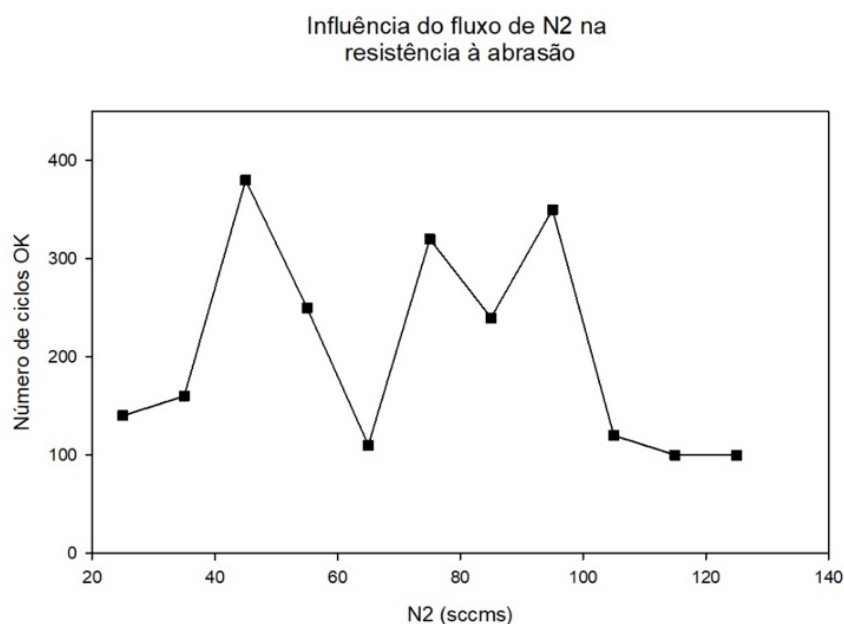


Figura 4.22 – Evolução da resistência ao desgaste com a variação do fluxo de Azoto na fase de CrN

Em termos globais, até ao ensaio 6.8, a adição de N2 permitiu obter filmes possivelmente mais duros e, por isso, com melhor comportamento no ensaio de abrasão face às versões iniciais. Contudo, a tendência não é totalmente clara, com desvios, ocorrência de “picos” e diferenças muito significativas face ao expectável em determinados ensaios. Estes pontos fora da linha de tendência podem corresponder a diferentes estruturas e fases de CrN_x.

(que ocorrem mesmo em pontos dentro da tendência). Destaque para o ensaio 6.3 com uma resistência muito superior e para o 6.5 onde a queda é bastante abrupta. Não podemos, assim, descartar a hipótese de estes poderem ser pontos atípicos. Se os ensaios não tivessem sido realizados de forma consecutiva, sem caracterização intermédia, estas deposições deveriam ter sido repetidas. A evolução da espessura parece estar de acordo (e até justificar) algumas diferenças, contudo, as variações em questão são pequenas face a algumas diferenças na resistência.

Embora a quantidade de ensaios não permita estabelecer com precisão a verificação do fenómeno de histerese, a partir de determinado momento, existe uma ligeira diminuição da espessura com o aumento N2 que pode ser um indicativo da sua ocorrência. Para além disso, a queda abrupta da resistência para fluxos de N2 superiores a 95 sccms pode indicar um excesso de gás reativo e um possível envenenamento do alvo com intervenção direta na qualidade do filme depositado. Este facto é reforçado pelo escurecimento das amostras com o aumento da quantidade de N2.

A tabela 4.20 apresenta os dados térmicos dos diferentes ensaios, não havendo nenhum dado a relevar.

Tabela 4.20 - Registo da variação da temperatura nos ensaios 6.1 a 6.11

Registo da variação da Temperatura											
Ensaio	6.1	6.2	6.3	6.4	6.5	6.6	6.7	6.8	6.9	6.10	6.11
$\Delta T(^{\circ}C)$	14,1	12,8	16,1	13,3	10,2	15,0	15,4	14,4	12,1	10,8	11,9

4.3.3.4 Influência da variação do valor da tensão de polarização

A diferença de potencial entre o substrato e os alvos permite trabalhar a dureza do filme (e conseqüente resistência ao desgaste abrasivo) e, também, por exemplo, a taxa de deposição aumentando, por essa via, o número de ciclos de ensaio realizados até se observar o substrato. É, aliás, um dos pontos mais mencionados na literatura como forma de contornar o problema da reduzida taxa de deposição da tecnologia de HiPIMS. Contudo, tipicamente, o aumento significativo deste parâmetro contribuiu para a geração de tensões superficiais na superfície e provoca um maior aquecimento o que pode ser crítico no caso dos polímeros.

A tabela 4.21 apresenta os resultados desta série de ensaios.

Tabela 4.21 – Resultados dos ensaios de variação do valor da tensão de polarização

Ensaio	Tensão de polarização (V)	Resultados				
		Coordenadas de Cor	Número de ciclos de abrasão OK	Cross-Cut	Espessura [μm]	Desvio-Padrão (μm)
7.1	20	L*=63,67 a*=0,68 b*=3,20	110	OK	0,35	0,04
7.2	40	L*=62,09 a*=0,63 b*=3,45	150	OK	0,39	0,04
7.3	60	L*=62,45 a*=0,54 b*=3,05	160	OK	0,40	0,03
7.4	80	L*=62,99 a*=0,52 b*=2,57	160	OK	0,42	0,05
7.5	100	L*=63,24 a*=0,51 b*=2,65	120	OK	0,38	0,03
7.6	120	L*=61,50 a*=0,61 b*=3,19	120	OK	0,36	0,04
7.7	140	L*=62,24 a*=0,59 b*=2,79	130	OK	0,36	0,03
7.8	160	L*=62,17 a*=0,58 b*=3,02	100	OK	0,33	0,04
7.9	180	L*=62,40 a*=0,56 b*=2,74	50	OK	0,29	0,03
7.10	200	L*=62,46 a*=0,45 b*=2,85	60	OK	0,28	0,03

De forma a permitir uma análise global da resistência ao desgaste é apresentada, na figura 4.23 a evolução gráfica.

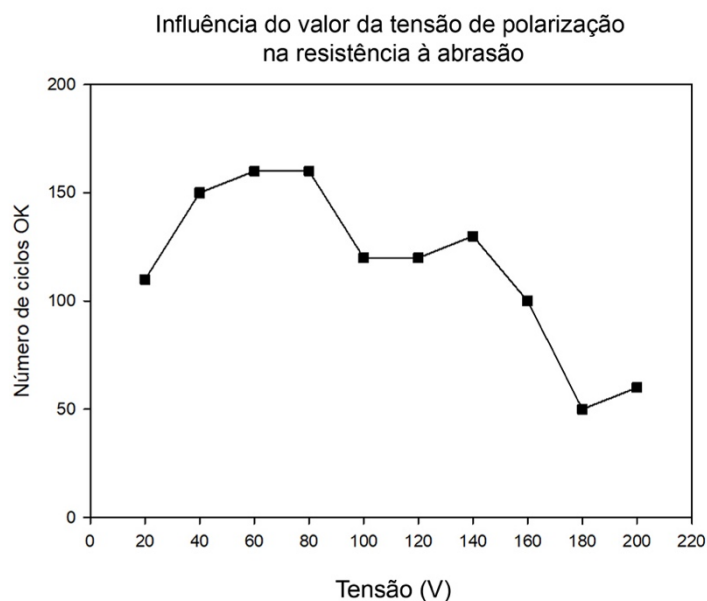


Figura 4.23 – Evolução da resistência ao desgaste com a variação da tensão de polarização

Conforme era expectável, existe um aumento da resistência ao desgaste do filme com a subida do valor da tensão, fruto de uma maior mobilidade de iões na direção do substrato e um crescimento denso e compacto. Contudo, esse aumento acontece numa gama de valores relativamente curta (até 80V) iniciando, depois, uma descida do número de ciclos OK. Esta descida das propriedades mecânicas pode ser justificada pelo aumento da tensão do filme e pela formação de defeitos de crescimento.

Apesar da evidente degradação da resistência à abrasão para valores iguais ou superiores a 100V, as peças mantêm um bom comportamento no teste de *cross-cut*, o que revela a manutenção de uma condição de adesão satisfatória.

No que respeita à espessura, fica claro que, para uma certa gama de incremento do valor da tensão, é possível aumentar a taxa de deposição por esta via o que pode ser uma boa estratégia para otimização do tempo dos processos. Neste caso, entre o ensaio 7.1 e 7.4 o incremento na taxa de deposição ronda os 20%. Contudo, a partir de determinados valores, a taxa diminui o que pode estar relacionado com um maior número de colisões no interior da câmara ou com o facto da elevada energia com que os iões incidem no substrato provocar o seu retorno (processo de re-sputtering) sem contribuírem para o crescimento do filme.

Em relação à cor das peças, não se nota qualquer interferência do valor da tensão de polarização.

A influência do valor da tensão no aumento da temperatura não fica tão claro como o esperado, embora nos últimos ciclos se verifique um ligeiro aumento. Os valores registados encontram-se na tabela 4.22.

Tabela 4.22 - Registo da variação da temperatura nos ensaios 7.1 a 7.10

Registo da variação da Temperatura										
Ensaio	7.1	7.2	7.3	7.4	7.5	7.6	7.7	7.8	7.9	7.10
$\Delta T(^{\circ}C)$	12,5	12,3	13,5	12,8	14,2	12,2	12,3	13,5	15,1	16,2

4.3.3.5 Influência da variação da potência de pico

A variação da potência de pico influencia a intensidade do pulso sem, contudo, alterar a potência média definida. Isto pode permitir conseguir diferentes graus de ionização e, desta forma, provocar a deposição de filmes com características distintas.

A variação do valor do pico de potência foi alcançada através das alterações do valor da tensão e da corrente aplicadas ao alvo. Os valores definidos encontram-se na tabela 4.23, tal como a potência de pico correspondente. O facto deste valor depender de múltiplas variáveis faz como que não seja possível estabelecer um varrimento de intervalos bem definidos.

Não foi incluído, nesta série de ensaios, o valor que foi usado nas séries anteriores (de 700V de tensão e 290A de corrente) mas, obtendo-se uma potência de pico de aproximadamente 243 kW, situa-se no intervalo entre os ensaios 8.2 e 8.3.

Os valores definidos encontram-se na tabela 4.23 (tal como a potência de pico correspondente) e os resultados das caracterizações na tabela 4.24.

Tabela 4.23 – Registo do valor de potência de pico

Ensaio	8.1	8.2	8.3	8.4	8.5	8.6	8.7	8.8
Tensão (V)	500	600	800	900	700	700	700	700
Corrente (A)	290	290	290	290	400	500	600	700
Potência de pico (kW)	230	237	253	262	340	430	520	612

Tabela 4.24 – Resultados dos ensaios de variação do valor da potência de pico

Ensaio	Potência de Pico (kW)	Resultados				
		Coordenadas de Cor	Número de ciclos de abrasão OK	Cross-Cut	Espessura [μm]	Desvio-Padrão (μm)
8.1	230	L*=62,9 a*=-0,58 b*=2,85	90	0	0,33	0,04
8.2	237	L*=63,56 a*=-0,25 b*=2,45	120	0	0,35	0,03
8.3	253	L*=64,58 a*=-0,69 b*=2,89	60	0	0,32	0,03
8.4	262	L*=64,57 a*=-0,24 b*=3,01	70	0	0,33	0,02
8.5	340	L*=63,45 a*=-0,65 b*=2,89	80	0	0,36	0,05
8.6	430	L*=62,89 a*=-0,64 b*=2,54	200	0	0,39	0,03
8.7	520	L*=61,25 a*=-0,62 b*=2,92	180	0	0,28	0,03
8.8	612	L*=59,80 a*=-0,56 b*=2,45	170	0	0,3	0,04

De forma a permitir uma análise global da resistência ao desgaste é apresentada, na figura 4.24 a evolução gráfica.

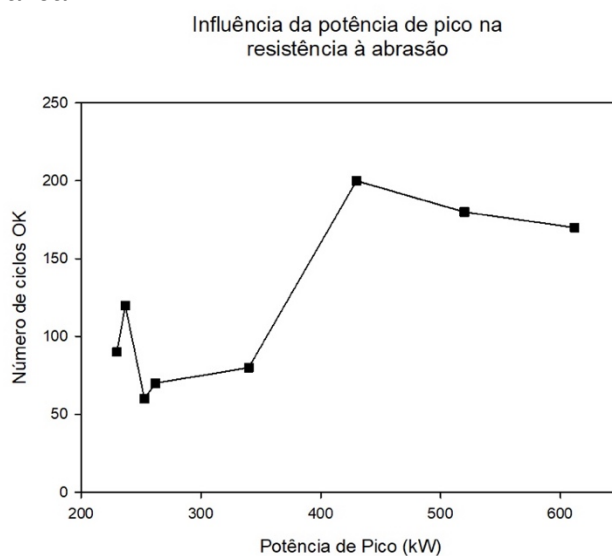


Figura 4.24 – Evolução da resistência ao desgaste com a variação do valor da potência de pico

Verifica-se, no gráfico apresentado, a presença de 2 picos ainda que de dimensões distintas. O primeiro, está na zona do valor de potência que tinha vindo a ser usado nas séries anteriores. Aliás, estando esse valor entre o ensaio 8.2 e 8.3 e tendo sido registada uma resistência à abrasão ligeiramente superior à do ensaio 8.2, leva a crer que esse pico pode ser um pouco mais acentuado. Contudo, o segundo pico, que ocorre no ensaio 8.6, tem uma dimensão muito superior e, ainda que haja um ligeiro decréscimo nos ensaios 8.7 e 8.8, a resistência mantém-se elevada o que demonstra a influência positiva de potências elevadas na resistência à abrasão estando relacionada, naturalmente, com uma taxa de ionização superior. Nos dois últimos ensaios a descida da resistência é acompanhada por uma descida de espessura, porém, os valores registados são os mais baixos de toda a série de ensaios o que, tendo em conta o desempenho, poderá indicar uma compactação e dureza superior face às primeiras deposições.

Embora de forma ténue, verifica-se uma diminuição do aumento da temperatura com o aumento da potência de pico. Este ponto parece um contrassenso, mas é explicado pelo menor tempo do pulso em potências elevadas, uma vez que a potência média é a mesma. Os registos da variação da temperatura encontram-se na tabela 4.25.

Tabela 4.25 - Registo da variação da temperatura nos ensaios 8.1 a 8.8

Registo da variação da Temperatura								
Ensaio	8.1	8.2	8.3	8.4	8.5	8.6	8.7	8.8
$\Delta T(^{\circ}\text{C})$	11,8	12,9	14,6	10,3	11,4	10,5	10,6	9,7

4.3.3.6 Versão Final

Como forma de se perceber se a melhoria provocada pela alteração dos parâmetros de forma individual também se verifica quando trabalhados em conjunto, decidiu-se realizar uma abordagem de conjugação dos melhores valores de cada uma da série de ensaios. Este é um ensaio interessante, que acabou por conduzir ao melhor resultado de resistência à abrasão. Não se pode, contudo, acreditar que esta é a melhor versão possível uma vez que a modificação de parâmetros diversos não significa que alguns deles ainda estejam no seu valor ótimo perante uma condição de deposição distinta àquela na qual foram aferidos. Neste seguimento, os fluxos dos gases foram exceção, tendo-se optado por só se alterar o fluxo de N₂ (melhor resultado face ao estudo da variação do Ar) uma vez que alterar os dois iria conduzir a uma razão de gases distinta das testadas.

Os parâmetros definidos estão descritos na tabela 4.26 e os resultados compilados na tabela 4.27.

Tabela 4.26 – Parâmetros de ensaio usados na versão final

Tempo de deposição		Composição Fase CrN		Tensão de polarização (V)	Fonte HiPIMS			
Fase Cr (s)	Fase CrN (s)	Ar (sccms)	N2 (sccms)		Tensão (V)	Corrente (A)	Frequência (Hz)	Pulse Time (μ s)
600	2400	200	45	60	700	500	100	150

Tabela 4.27 – Resultados dos ensaios de caracterização da versão final

Resultados					
Coordenadas de Cor	Cross-Cut	Número de ciclos de abrasão OK	Número de horas OK no Nevoeiro Salino (h)	Espessura (μ m)	Desvio-Padrão (μ m)
L* = 61,99 a* = 0,82 b* = 3,85	0	630	200	0,42	0,04

Análise do efeito do processo na rugosidade

Tendo em conta que um dos principais objetivos da colocação do *basecoat* é o nivelamento da superfície e o disfarce dos defeitos resultantes do processo de injeção, decidiu-se quantificar o ganho do processo no que respeita à rugosidade. Para o efeito, mediu-se, no perfilómetro ótico, a rugosidade (S_a) de cinco zonas da peça com diferentes relevos. Comparou-se a amostra ABS com a amostra revestida apenas com PVD e, depois, revestida com *basecoat+PVD*. As amostras estudadas encontram-se representadas na figura 4.25.

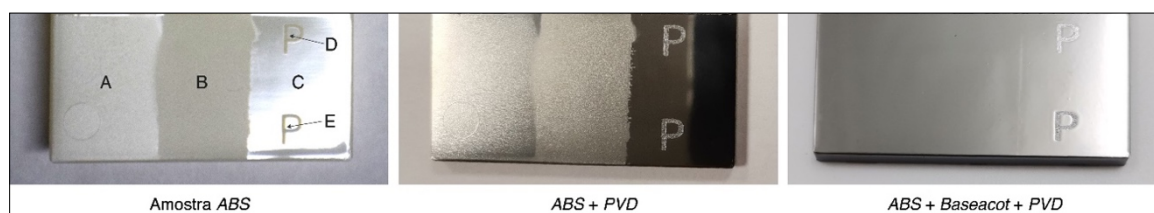


Figura 4.25 – Diferentes relevos e diferentes acabamentos das amostras

A tabela 4.28 apresenta as imagens obtidas (lente 10x e zoom 2x) das zonas alvo de análise das 3 peças caracterizadas e a tabela 4.29 os respetivos valores de rugosidade.

Tabela 4.28 – Imagens da superfície em 5 zonas da amostra ABS, da amostra ABS+PVD e da amostra ABS+Basecoat+PVD

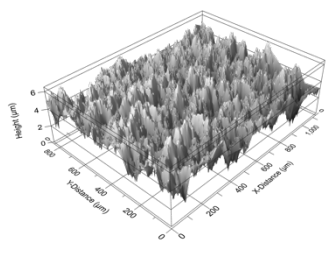
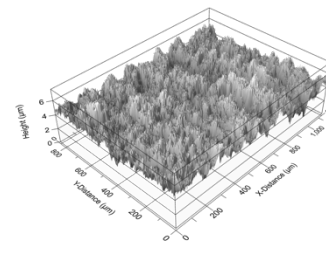
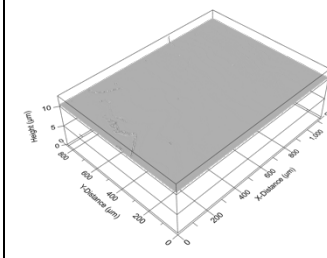
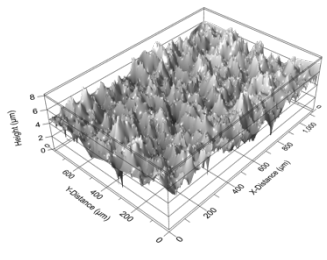
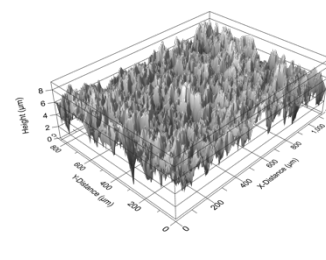
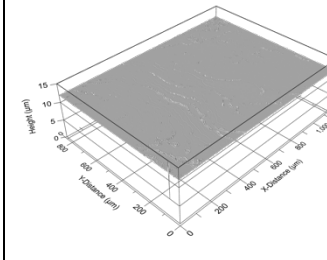
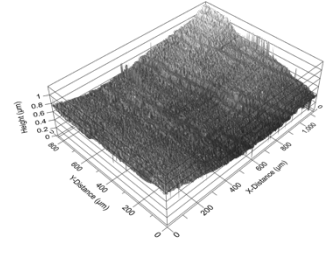
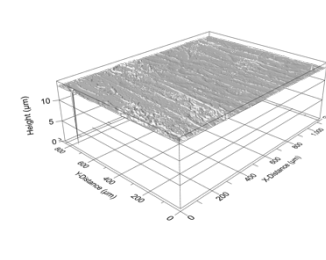
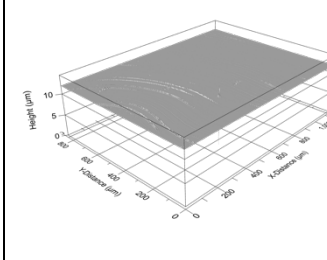
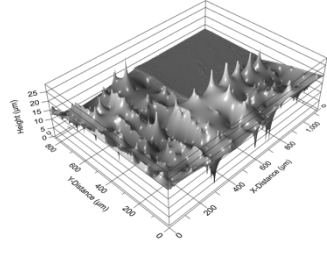
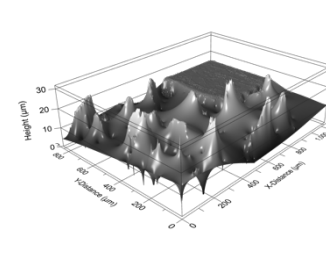
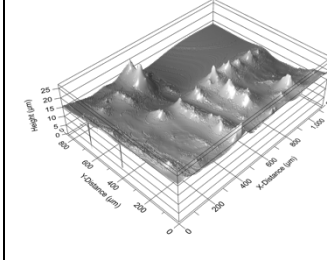
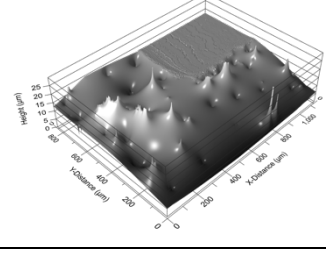
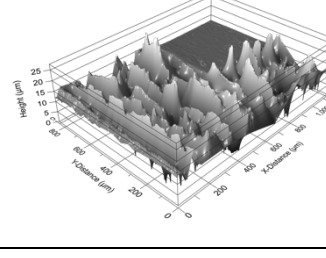
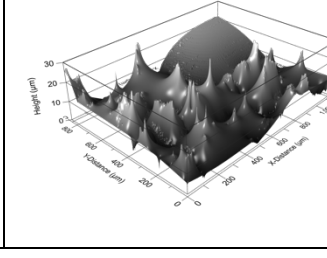
	ABS	ABS + PVD	ABS + <i>Basecoat</i> + PVD
ZONA A			
ZONA B			
ZONA C			
ZONA D			
ZONA E			

Tabela 4.29 – Valores de rugosidade (Sa) em 5 zonas da amostra ABS, da amostra ABS+PVD e da amostra ABS+Basecoat+PVD

	ABS	ABS + PVD	ABS + Basecoat + PVD
	Rugosidade (μm)	Rugosidade (μm)	Rugosidade (μm)
ZONA A	0,69	0,68	0,14
ZONA B	0,76	0,90	0,22
ZONA C	0,14	0,13	0,15
ZONA D	2,62	3,18	1,22
ZONA E	3,28	3,56	3,42

De forma geral, confirma-se o pressuposto inicial de que, apenas o PVD, não resolve qualquer defeito que possa estar na superfície, podendo, até, agravar a rugosidade como se verificou nas zonas B, D e E.

No que diz respeito à peça com *basecoat* o resultado corresponde ao esperado. As superfícies A, B e C têm uma redução significativa da rugosidade sendo, contudo, de menor dimensão na zona B. Nas zonas de maior relevo (os “P”) existe uma redução na zona D que é notória na foto através de um aspeto mais ténue, porém, a zona E sofre até um ligeiro agravamento face à rugosidade inicial. Efetivamente, ao passo que, nas zonas de menor rugosidade, o *basecoat* cobre toda a área, nas zonas mais intensas acompanha a topografia da superfície não ajudando no seu nivelamento. Esta questão poderia, eventualmente, ser solucionada com uma maior espessura de *basecoat*, mas esse princípio iria, por outro lado, criar zonas com espessura excessiva.

4.3.3.7 Análise global – Fase 3

Esta fase revelou-se de um interesse extremo para o objetivo deste estudo. Desde logo, porque permitiu o estudo de uma nova tecnologia de deposição para empresa e, depois, porque, embora não se tenha alcançado o objetivo de resistência à abrasão (1000 ciclos), conseguiu-se uma evolução notável face às primeiras deposições. Essa melhoria foi de aproximadamente sete vezes, mesmo considerando o melhor resultado da fase 1 e 2 (90 ciclos).

Apesar disso, persistem os problemas da cor das amostras tendo, até, o valor do parâmetro L^* descido face aos ciclos de *Sputtering* convencional. A próxima fase deste desenvolvimento, já fora do âmbito deste trabalho, passará, certamente, pela deposição metálica por Arco Catódico numa base depositada por HiPIMS.

Em suma, existe ainda um caminho a percorrer, mas a viabilidade, interesse e justificação do investimento neste conceito ganharam mais força com os resultados desta fase.

4.4 Aplicação em produtos finais

Neste último ponto expõem-se, nas figuras 4.26 e 4.27, algumas fotos de produtos finais para a indústria automóvel e indústria sanitária que foram apresentadas como provas de conceito. Efetivamente, as peças que têm apenas deposição por HiPIMS estão muito escuras, mas, por sua vez, as depositadas por Arco catódico têm um desempenho e impacto visual muito satisfatório.

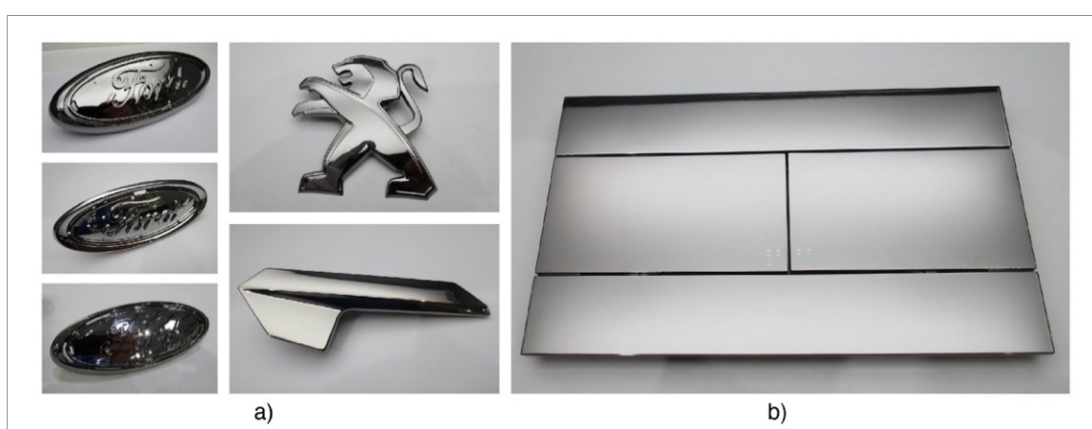


Figura 4.26 – Aplicação da última versão do estudo da tecnologia HiPIMS, em produtos da indústria automóvel, em a), e da indústria sanitária, em b)

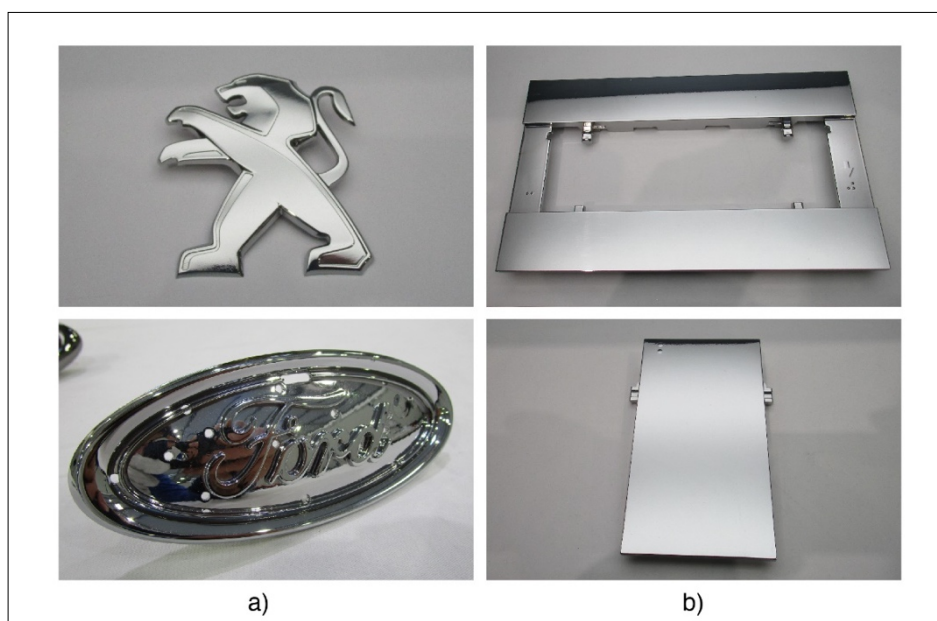


Figura 4.27 – Aplicação da versão a terminar em Cr por Arco Catódico, em produtos da indústria automóvel, em a), e da indústria sanitária, em b)

5. CONCLUSÃO

5.1 Trabalho desenvolvido

Ao longo deste trabalho foi possível perceber que, efetivamente, vivemos tempos de mudança no que respeita à tipologia dos processos produtivos, materiais e substâncias usados na indústria. Existe, hoje, uma maior consciência coletiva acerca dos impactos negativos de determinados procedimentos no ambiente e nas pessoas, sendo que a legislação e regulamentos, entretanto criados, ajudam a estabelecer metas e a definir objetivos de sustentabilidade. Contudo, qualquer alteração de paradigma é um enorme desafio, desde logo porque impõe a modificação de métodos e técnicas consolidadas, mas, também, porque obriga a um elevado investimento de tempo e recursos na busca de alternativas.

A substituição do cromo hexavalente, no processo de cromagem galvânica, é um dos desafios mais relevantes e urgentes da engenharia de superfícies, sendo que a Prirev acredita poder apresentar uma solução que permite revestir substratos poliméricos sem um impacto negativo no ambiente e nos trabalhadores. Para o efeito, fará uso de um processo no qual tem um conhecimento acumulado de mais de 20 anos, o revestimento PVD, conjugado com uma nova abordagem com a aplicação de uma resina como camada de transição substrato – revestimento. Este trabalho, realizado em contexto industrial, teve como objetivo dotar a empresa de ferramentas e dados que permitam, de forma clara, aferir a viabilidade do conceito. Não se esperava, nesta abordagem inicial, projetar e definir todo o processo produtivo, mas, apenas, dar o mote inicial que justificará o investimento futuro. O estudo realizado veio comprovar, numa primeira fase, a potencialidade do processo – as peças têm adesão e elevada resistência à corrosão (exposição ao nevoeiro salino), ficam com aspeto metalizado e com o “toque frio” característico das peças revestidas com o processo galvânico. Este último ponto é, inclusive, uma das grandes vantagens face a alguns processos concorrentes.

Não obstante do sucesso aferido nas primeiras análises, surgiram alguns desafios que foram explorados e estudados nas fases seguintes do trabalho. Desde logo, a cor diferente do objetivo (cor da cromagem), mas também, a reduzida resistência no ensaio de abrasão. O primeiro não foi o foco do estudo, contudo, a terminação com fase metálica de Cr pelo processo de Arco Catódico, após uma base de Cr + CrN por *Sputtering*, parece ser uma hipótese viável que contorna o problema. No que respeita à resistência à abrasão, o estudo e exploração da tecnologia de HiPIMS procurou fazer face a esta debilidade tendo sido,

nessa fase, alcançado uma melhoria considerável (mais de 7 vezes superior em comparação com os ensaios iniciais). Não foi, contudo, possível alcançar o objetivo traçado pela empresa de 1000 ciclos de resistência no ensaio de abrasão.

No estudo da tecnologia HiPIMS, sendo uma tecnologia pouco explorada na empresa, existiu a preocupação da verificação do efeito da variação de diversos parâmetros de deposições, de forma a permitir uma contextualização e análise preliminar. Foi, assim, possível verificar a evolução da resistência com o tempo de deposição, o fluxo de Ar e N₂ e o valor da tensão de polarização. Foi, ainda, estudado o parâmetro de potência de pico, associado à fonte de alimentação. Após a determinação do efeito de cada variável, a conjugação dos melhores resultados permitiu alcançar o desempenho consideravelmente superior já referido. Ainda assim, este ponto careceu de mais variações e ajustes para se otimizar a solução. Deixou, contudo, claro a potencialidade da tecnologia.

Ainda sobre o estudo da tecnologia de HiPIMS, todos os parâmetros estudados demonstraram ter uma enorme influência no comportamento do filme, contudo, e face às perspectivas iniciais, destaque para os resultados da variação do tempo de deposição e do fluxo de N₂. No primeiro caso, ficou provada a influência do tempo de deposição da camada de CrN na resistência ao desgaste, retardando, até certo ponto, o surgimento do substrato. Contudo, um tempo excessivo prejudica a estrutura global e o comportamento do filme. Já no que respeita ao fluxo de N₂, o comportamento global foi o esperado, ainda assim, existe uma instabilidade na evolução gráfica que pode indicar uma maior sensibilidade à alteração da tipologia dos compostos formados. Não foi, contudo, descartada a hipótese de se tratarem de pontos atípicos.

Tendo por base as primeiras deposições com a tecnologia de *Sputtering* e Arco Catódico, a taxa de deposição por HiPIMS foi, de forma surpreendente, muito semelhante, anulando essa desvantagem da tecnologia. Contudo, a validação desta afirmação careceu da realização de um maior número de deposições comparativas entre as tecnologias

Um dos objetivos principais da aplicação de um *basecoat* é a redução de imperfeições e relevos superficiais que resultam do processo de injeção. A análise visual confirmou essa vantagem tendo sido, depois, validada pela aferição das rugosidades comparativas da superfície (com e sem *basecoat*). Contudo, existe um valor limite, em cerca de 3 μm (Sa), acima do qual se deixa de sentir os efeitos na melhoria da rugosidade da superfície.

Embora fora do âmbito deste trabalho, ficou claro que a aplicação do *basecoat* tem uma enorme influência na componente estética do revestimento. Apesar da resina ter sido selecionada e trabalhada numa fase anterior, não significa, contudo, que não hajam

oportunidades de otimização da qualidade da camada de transição e que novas formulações possam, no futuro, conduzir a melhores desempenhos.

Em suma, o balanço do trabalho é muito positivo uma vez que permitiu à empresa validar a viabilidade de um conceito inovador e alcançar dados e relações que podem ser muito úteis no seguimento deste desenvolvimento. Ficou demonstrada a potencialidade do processo e, embora não solucionadas a diferença de cor e reduzida resistência à abrasão, os resultados obtidos deixam em aberto novas oportunidades de melhoria e excelentes perspectivas de sucesso.

5.2 Propostas de trabalhos futuros

Tendo constituído esta dissertação uma abordagem inicial a um novo conceito produtivo, existe uma larga gama de desenvolvimentos necessários até se alcançar uma técnica que corresponda às exigências da indústria e que seja, simultaneamente, executada de forma competitiva. Seguem alguns tópicos que podem servir de base à definição de novos estudos.

- Tendo sido verificada uma influência da qualidade da aplicação do *basecoat* no aspeto final do revestimento, devem ser estudadas e otimizadas novas formas de aplicação que permitam mitigar os defeitos e controlar os parâmetros de deposição. Para além disso, o processo deve ser competitivo, permitindo uma elevada cadência de aplicação.

Apesar de já ter sido explorada uma larga gama de produtos do mercado, pode ser ponderado a preparação de formulações de resina próprias que permitam potenciar, com base nas características desta camada, a qualidade do revestimento final.

- No que respeita à deposição PVD, será benéfico o alargamento dos ensaios de caracterização e repetição dos varrimentos (com mais pontos) nas variações onde surgiram dúvidas acerca da presença de pontos fora da linha de tendência, nomeadamente, no fluxo de N₂.

- Apesar das boas indicações da fonte usada, para um estudo mais alargado e uma comparação mais fidedigna com a generalidade dos processos industriais, deve ser explorado um equipamento com uma maior gama de potência debitada. Para além disso, devem ser analisados novos parâmetros como a frequência e o pulse time.

- Tendo em conta a diferença, principalmente na tonalidade, entre as tecnologias de *Sputtering* e Arco Catódico, deve ser feita uma análise e verificação mais aprofundada aos

processos de deposição e aos materiais depositados, nomeadamente no que concerne à pureza da matéria prima.

- Para contornar os problemas do ponto anterior, devem ser considerados novos ensaios de utilização das duas tecnologias no mesmo processo (uma na base e outra no topo), com destaque para a utilização da tecnologia de HiPIMS.

6. REFERÊNCIAS

- [1] Regulamento (CE) n.º 1907/2006 do Parlamento Europeu e do Conselho de 18 de dezembro de 2006. Jornal Oficial da União Europeia n.º 396/1.
- [2] Prirev. Apresentação institucional (2019). Disponível em <http://www.prirev.pt> (acedido a 10/09/2021).
- [3] Prirev. Prirev – Surface Technology. Disponível em <http://www.prirev.pt> (acedido a 10/09/2021).
- [4] Canevarolo Junior, S. V. (2006). Ciência dos Polímeros – Um texto básico para tecnólogos e engenheiros (2ª edição, pp.17-35). Artliber.
- [5] Goodship, V. (2004). Practical guide to injection moulding. (pp. 81-105). Rapra Technology Limited and ARBURG Limited.
- [6] Hernández-Ortiz, J.P., & Osswald, T.A. (2006). Polymer processing – Modeling and Simulation. (pp.1-36). Hanser Publications.
- [7] Groover, M. P. (2007). Fundamentals of Modern Manufacturing. (3ª. ed., pp.153-289). Willey.
- [8] Rodrigues, F. D. N. (2010). Estudo Teórico-Experimental do Fabrico de Peças. (Dissertação de Mestrado). Instituto Superior Técnico Universidade Técnica de Lisboa.
- [9] Medon, V. (2013). Estudo do efeito da incorporação de reciclado nas propriedades mecânicas, óticas e de superfície, de componentes usados em interiores de automóveis processados em PC e ABS/PC. (Dissertação de Mestrado). Universidade do Minho.
- [10] Olivera, S., Muralidhara, H. B., Venkatesh, K., Gopalakrishna, K. & Vivek, C. S. (2016). Plating on acrylonitrile–butadiene–styrene (ABS) plastic: a review, Journal of Materials Science, 51(8).3657-3674.
- [11] Martinho, R.P.C.S. (2009). Revestimentos PVD mono e multicamada para moldes utilizados na injeção de plásticos reforçados. (Dissertação de Mestrado). Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.
- [12] Goodship, V. (2004). Practical guide to injection moulding. (pp. 1-11). Rapra Technology Limited and ARBURG Limited.
- [13] Mattox, D.M. (2010). Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing. (2ªed., pp.157-193). Elsevier.
- [14] Franco, D.M.A.L. (2016). A visão de uma PME para os desafios da normativa REACH: o caso do Cr Duro. (Dissertação de Mestrado). Faculdade de Engenharia da Universidade de Coimbra.

- [15] Gardner, A. (2006) Decorative trivalent chromium plating: Emergence of alternative technology poses both direct and indirect repercussions across the supply chain, *Metal Finishing*, 104 (11), 41-45.
- [16] Beltrão, M.M. (2018). Desenvolvimento de Peça Decorativa para a Indústria Domótica. (Dissertação de Mestrado). Universidade do Minho.
- [17] Ganborena, L., Vega, J. M., Özkaya, B., Grande, H. & García-Lecina, E. (2019). AN SKP and EIS study of microporous nickel-chromium coatings in copper containing electrolytes, *Electrochimica Acta*, 318, 683- 694.
- [18] Wise, P.J., Young, J. L., Cai, J. & Cai, L. (2022). Current understanding of hexavalent chromium [Cr(VI)] neurotoxicity and new perspectives, *Environment International*, 158.
- [19] Tumolo, M., Ancona, V., De Paola, D., Losacco, D., Campanale, C., Massarelli, C., Uricchio, V.F. (2020). Chromium Pollution in European Water, Sources, Health Risk, and Remediation Strategies: An Overview. *Int. J. Environ. Res. Public Health*, 17, 5438.
- [20] IAPMEI, «REACH HELPDESK.PT», O REACH. Disponível em: <http://www.reachhelpdesk.pt>. [acedido em 15/09/2021].
- [21] ECHA, Chromium trioxide widely used in plating and surface treatment. Disponível em <https://echa.europa.eu/pt/-/chromium-trioxide-widely-used-in-plating-and-surface-treatment> [acedido em 17/07/2021]
- [22] Gardner, A. (2006). Decorative trivalent chromium plating: Emergence of alternative technology poses both direct and indirect repercussions across the supply chain, *Metal Finishing*, 104 (11), 41-45.
- [23] Legg, K.O., Graham, M., Chang, P., Rastagar, F., Gonzales, A. & Sartwell, B. (1996). The replacement of electroplating, *Surface and Coatings Technology*, 81 (1), 99-105.
- [24] Santos, J. (2012). Análise de ligas e revestimentos resistentes à corrosão: o caso da STA. (Dissertação de Mestrado). Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.
- [25] Pereira, C. (2016). Estudo da variação da espessura de tinta em peças plásticas. (Dissertação de Mestrado). Universidade do Minho.
- [26] Kelly, P.J., Arnell. (2000). Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications, *Vacuum*, 56 (3), 159-172.
- [27] Cunha, L. (2000). Estudo dos mecanismos de degradação e revestimentos PVD baseados em nitretos metálicos no processamento de materiais plásticos. (Dissertação de Doutoramento). Universidade do Minho.

- [28] Lin, J., Sproul, W., Moore, J., Wu, Z., Lee, S., & Chistyakov, R. & Abraham, B. (2011). Recent advances in modulated pulsed power magnetron sputtering for surface engineering. *JOM: the journal of the Minerals, Metals & Materials Society*, 63, 48-58.
- [29] Lomello, F., Sanchette, F., Schuster, F., Tabarant, M. & Billard, A. (2013). Influence of bias voltage on properties of AlCrN coatings prepared by cathodic arc deposition, *Surface and Coatings Technology*, 224, 77-81.
- [30] Fernandes, A. (2011). Desenvolvimento de filmes finos de TiCxOy. (Dissertação de Doutorado). Universidade do Minho.
- [31] Jain, N., Sawant, M., Nikam, S. & Jhavar, S. (2016). *Metal Deposition: Plasma-Based Processes*.
- [32] Kelly, P.J., Arnell. (2000). Recent advances in magnetron sputtering, *Surface and Coatings Technology*, 56 (3), 159-172.
- [33] Danisman, K., Danisman, S., Savas, S. & Dalkiran, I. (2009). Modelling of the hysteresis effect of target voltage in reactive magnetron sputtering process by using neural networks. *Surface and Coatings Technology*, 204, 610-614.
- [34] Kouznetsov, V., Macák, K., Schneider, J.M., Helmersson, U. & Petrov, I. (1999). A novel pulsed magnetron sputter technique utilizing very high target power densities. *Surface and Coatings Technology*, 122(2-3), 290-293.
- [35] Ochs, D. (2008). HiPIMS Power for Improved Thin Film Coatings. *Vakuum in Forschung Und Praxis*, 20, 34-38.
- [36] Greczynski, G., Jensen, J., Böhlmark, J. & Hultman, L. (2010). Microstructure control of CrNx films during high power impulse magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology*, 205 (1), 118-130.
- [37] Böhlmark, J. (2005). *Fundamentals of High Power Impulse Magnetron Sputtering*.
- [38] Ehiasarian, A.P., Hovsepian, P.E., Hultman, L. & Helmersson, U. (2004). Comparison of microstructure and mechanical properties of chromium nitride-based coatings deposited by high power impulse magnetron sputtering and by the combined steered cathodic arc/unbalanced magnetron technique. *Thin Solid Films*, 457 (2), 270-277.
- [39] Samuelsson, M., Lundin, D., Jensen, J., Raadu, M. A., Gudmundsson, J.T. & Helmersson, U. (2010). On the film density using high power impulse magnetron Sputtering. *Surface and Coatings Technology*, 205 (2), 591-596.
- [40] Rodrigues, M. R. & Neumann, M. G. (2003). Fotopolimerização: princípios e métodos. *Polímeros: ciência e tecnologia*, 13, 276-286

- [41] Ligon, S., Schwentenwein, M., Gorsche, C., Stampfl, J. & Liska, R. (2015). Toughening of photo-curable polymer networks: A review. *Polym. Chem.*, 7.
- [42] LG Chem Ltd. (2018). Ficha técnica LG ABS MP220.
- [43] Grupo Air Products. (2019). Ficha de segurança do Árgon N° CE: 231-147-0.
- [44] Grupo Air Products. (2019). Ficha de segurança do Azoto N° CE: 231-783-9.
- [45] Testbourne. (2019). Ficha técnica do alvo de Cr para Sputtering.
- [46] Testbourne. (2019). Ficha técnica do alvo de Cr para Arco Catódio.
- [47] Kenosistec. Kenosistec - Thin film deposition systems. Disponível em <https://www.kenosistec.com> (acedido a 15/08/2021).
- [48] HunterLab. (1996) CIE L*a*b* color scale: applications note, 8, 1-4.
- [49] Prospector. The CIELAB L*a*b* System – the Method to Quantify Colors of Coatings. Disponível em <https://knowledge.ulprospector.com/10780/pc-the-cielab-lab-system-the-method-to-quantify-colors-of-coatings/> [acedido em 25/09/2021].
- [50] Zecchino, M., Novak, E. & Schmit, J. (2003). Optical profiling: Applications expand. *Photonics Spectra*, 3, 68-72.
- [51] Paints and Varnishes - Cross-cut test (2007). Standard Norma - ISO 2409.
- [52] Corrosion tests in artificial atmospheres — Salt spray tests. (2017). Standard Norma - ISO 9227. 2017.