



UNIVERSIDADE DE
COIMBRA

Filipa Matos da Ponte

**METALIZAÇÃO ECOLÓGICA DE
POLÍMEROS PARA A INDÚSTRIA
AUTOMÓVEL**

**Dissertação no âmbito do Mestrado Integrado em Engenharia Mecânica na área
de Produção e Projeto, orientada pela Professora Doutora Sandra Maria
Fernandes Carvalho e apresentada ao Departamento
de Engenharia Mecânica da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade
de Coimbra.**

Setembro de 2022

1 2



9 0

FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE DE
COIMBRA

METALIZAÇÃO ECOLÓGICA DE POLÍMEROS PARA A INDÚSTRIA AUTOMÓVEL

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

ECO-FRIENDLY METALLIZATION OF POLYMERS FOR THE AUTOMOTIVE INDUSTRY

Autor

Filipa Matos da Ponte

Orientador

Sandra Maria Fernandes Carvalho

Júri

Presidente **Professora Doutora Ana Sofia Figueira Ramos**
Professora Auxiliar da Universidade de Coimbra

Orientador **Professora Doutora Sandra Maria Fernandes Carvalho**
Professora Catedrática da Universidade de Coimbra

Vogais **Doutor Fábio Emanuel de Sousa Ferreira**
Investigador Auxiliar da Universidade de Coimbra

Colaboração Institucional

klc
TECHNICAL PLASTICS

KLC – Indústria de
Transformação de
Matérias Plásticas,
Lda.

Coimbra, Outubro, 2022

"Curiosity is the key to problem solving."

Galileo Galilei.

Aos meus pais.

Agradecimentos

A realização desta dissertação não teria sido possível sem a colaboração e apoio de todos os que me ajudaram neste último ano, tanto a nível pessoal como científico, por quem manifesto a minha gratidão. Toda a ajuda recebida foi preciosa para conclusão do meu percurso académico.

Primeiramente, gostaria de agradecer à minha orientadora, Professora Doutora Sandra Carvalho, pela sua orientação, apoio, disponibilidade e ajuda nos problemas que surgiram ao longo deste semestre, e pela correção da dissertação, a quem deixo o meu reconhecimento e um enorme Obrigada.

Quero agradecer à Doutora Pooja Sharma, ao Doutor Nuno Figueiredo e ao meu colega Pedro Mateus, pela partilha de conhecimentos, pelo apoio, paciência e ajuda incansável neste estudo. Esta etapa foi feita ao vosso lado e por tudo isto o meu sincero agradecimento.

Gostaria também de agradecer a quem de uma forma ou de outra me ajudou ao longo deste trabalho e na obtenção de resultados. Posto isto, agradeço ao Professor Doutor Ricardo Serra pela sua disponibilidade e ajuda na caracterização AFM e pela sua simpatia. De forma semelhante, ao Doutor Manuel Evaristo pela sua ajuda na análise da dureza, ao Doutor Diogo Cavaleiro pela ajuda e disponibilidade na caracterização por SEM, à Doutora Catarina Pinho pela ajuda na caracterização por FTIR e na medição do ângulo de contacto e pela disponibilidade e simpatia no esclarecimento das minhas dúvidas e, por fim, ao Doutor José David Castro também pela disponibilidade no esclarecimentos de dúvidas e ajuda na caracterização e análise da adesão.

Quero também deixar um agradecimento ao projeto **i9LOGO** projeto nº POCI-01-0247-FEDER-072607: Inovação no desenvolvimento e produção de Logotipos para o automóvel e ao projeto *GreenCoat*.

Não posso deixar de agradecer a todos os meus amigos, aos que vêm de sempre e que são para sempre e aos que Coimbra me deu. Obrigada por acreditarem em mim e pelas eternas memórias que partilhamos.

Por fim, mas nunca menos importante, quero a agradecer à minha família e namorado por me terem acompanhado ao longo desta jornada. Obrigada por confiarem nas minhas capacidades, por nunca desistirem de mim e pelo afeto. A jornada foi difícil e os obstáculos

foram muitos, mas se os superei foi por os ter ao meu lado, por isso esta conquista é minha e deles.

Resumo

O presente estudo incide sobre a aplicação de revestimentos metálicos, mais concretamente de cromo, em polímeros para a indústria automóvel. Estes revestimentos eram obtidos pelo processo de cromagem eletrolítica, que proporcionava proteção contra o desgaste e a corrosão, atribuindo ainda às peças um aspeto cromado, concebendo-lhes deste modo, também, uma função decorativa. No entanto, a produção de revestimentos por este processo resultava na libertação de iões de cromo hexavalente. O contacto com esta substância química revelou ser um perigo para o ambiente e para a saúde, provocando o aparecimento de cancro. Posto isto, em Setembro de 2017, o regulamento REACH da UE proibiu o uso de cromo hexavalente em revestimentos na UE. A pulverização catódica foi a alternativa utilizada neste trabalho uma vez que se trata de uma técnica de produção de revestimentos mais ecológica que permite utilizar diversos materiais.

Ao longo do tempo, a quantidade de polímeros utilizados em componentes automóveis, incluindo os usados para efeitos decorativos, tem vindo a aumentar devido ao facto de serem um material de baixo peso e com baixo custo de produção. Assim sendo, estabeleceu-se como principais objetivos conseguir obter a deposição de revestimentos metálicos por pulverização catódica com boa adesão aos substratos poliméricos, sem a presença de *pinholes* e com o máximo de espessura possível, de forma a possuírem alguma resistência mecânica. Outro objetivo que se pretende atingir consiste em obter revestimentos que concedam aos polímeros um aspeto cromado brilhante.

Os substratos usados foram cedidos pela empresa KLC – Indústria de Transformação de Matérias Plásticas, Lda, e tratam-se de dois policarbonatos, com e sem base coat. De modo a se tentarem obter revestimentos com boa adesão e com um aspeto brilhante metálico, primeiramente, realizou-se um estudo para selecionar um tratamento de *Plasma Etching*, que precedia a deposição da camada de cromo, tendo sido variados os seguintes parâmetros: pressão, tempo, polarização do substrato (com e sem a sua aplicação) e potência. Seguidamente, após a seleção do *Plasma Etching*, procedeu-se à etapa da otimização da espessura do revestimento de cromo com objetivo de atingir a maior espessura possível sem o revestimento fissurar e perder o brilho ou mudar de cor.

Após as deposições em que se realizaram diferentes tratamentos de *Plasma Etching*, as amostras foram sujeitas a diversas caracterizações, como a contabilização do número de *pinholes*, a medição da refletividade e a observação da superfície ao microscópio para ver se esta se encontrava fissurada ou não. Concluiu-se que o tratamento de “*Plasma Etching*” que apresentava a melhor conjugação destes resultados para ambos os substratos, isto é, que possuía um número reduzido de pinholes, baixa percentagem de refletividade e a superfície sem fissuração foi obtido com os seguintes parâmetros: -300 V (polarização do substrato), 150s (tempo de *etching*), 1 Pa (pressão) e 400 W (potência). Importa, ainda, referir que durante o estudo dos tratamentos de “*Plasma Etching*” a camada de crómio era depositada sempre nas mesmas condições (com uma taxa de deposição de 0,74 nm/s a 1200 W) e possuía uma espessura de 400 nm. Na etapa seguinte, correspondente à otimização da espessura dos revestimentos, as condições de deposição do crómio foram mantidas e o máximo de espessura atingida sem estes fissurarem corresponde a 1400 nm. De um modo geral, conforme se aumentava a espessura dos revestimentos verificou-se, um aumento da temperatura durante a deposição, da refletividade do revestimento, da granulometria e da rugosidade dos revestimentos associada ao crescimento colunar do filme. Por outro lado, observou-se uma diminuição do número de pinholes, das tensões de compressão e da dureza. Por fim, realizou-se o teste de fita (*Tape-test*) para estudar a adesão dos revestimentos, confirmando-se que estes apresentavam excelente adesão para qualquer uma das espessuras variadas.

Palavras-chave: Polímeros, Revestimento, Crómio, Pulverização Catódica, Adesão, Espessura.

Abstract

This study focuses on the application of metallic coatings, more specifically of chromium, on polymers for the automotive industry. These coatings were obtained by the electrolytic chrome plating process, which provided protection against wear and corrosion and gave the parts a chrome appearance, thus also giving them a decorative function. However, the production of coatings by this process resulted in the release of hexavalent chromium ions. Contact with this chemical has proven to be an environmental and health hazard, causing cancers. That said, in September 2017, the EU REACH regulation banned the use of hexavalent chromium in coatings in the EU. Sputtering was the alternative used in this work since it is a more environmentally friendly coating production technique that allows the use of various materials.

Over time, the amount of polymers used in automotive components, including those used for decorative purposes, has been increasing due to the fact that they are a lightweight material with low production cost. Therefore, the main objectives are to obtain the deposition of metallic coatings by sputtering with good adhesion to polymeric substrates, without the presence of pinholes, with the highest possible thickness, in order to have some mechanical strength. Another objective is to obtain coatings that give polymers a bright chrome appearance.

The substrates used were provided by the company KLC - Indústria de Transformação de Matérias Plásticas, Lda, and were two polycarbonates, with and without base coat. In order to try to obtain coatings with good adhesion and with a metallic glossy appearance, firstly, a study was carried out to select a Plasma Etching treatment, which preceded the deposition of the chromium layer, and the following parameters were varied: pressure, time, substrate polarization (with and without its application) and power. Then, after the selection of the Plasma Etching, the optimization of the thickness of the chromium coating was accomplished to achieve the highest possible thickness without the coating cracking and losing brightness or changing color.

After the depositions in which different Plasma Etching treatments were performed, the samples were subjected to various characterizations such as counting the number of pinholes, measuring reflectivity, and looking at the surface under a microscope to see if it was cracked or not. It was concluded that the treatment that had the best conjunction of these results for both substrates, i.e., had a reduced number of pinholes, low percentage of

reflectivity and no surface cracking belonged to the following parameters: -300 V (substrate bias), 150s (etching time), 1 Pa (pressure) and 400 W (power). In the next step, corresponding to the optimization of the thickness of the coatings, the maximum thickness achieved without them cracking corresponds to 1400 nm. In general, as the thickness of the coatings increased, there was, as expected, an increase in temperature, reflectivity, particle size and roughness of the coatings, and in morphology a columnar growth of the film. On the other hand, a decrease in the number of pinholes, compressive stresses and hardness was observed. Finally, the pressure sensitive tape test was carried out to study the adhesion of the coatings, confirming that they presented excellent adhesion for any of the varied thicknesses as intended.

Keywords: Polymers, Coating, Chromium, Sputtering, Adhesion, Thickness.

Índice

Índice de Figuras	ix
Índice de Tabelas	xi
Simbologia e Siglas	xiii
Simbologia.....	xiii
Siglas e Acrónimos.....	xiv
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. ESTADO-DA-ARTE	3
2.1. Crómio Hexavalente e seus efeitos prejudiciais	3
2.2. REACH.....	4
2.3. Engenharia de Superfícies e Produção de Revestimentos	6
2.4. Processos Eletrolíticos	7
2.5. Cromagem.....	9
2.6. Tecnologias alternativas	11
2.7. PVD (<i>Physical Vapor Deposition</i>)	12
2.8. Pulverização Catódica (<i>Sputtering</i>)	13
2.9. Introdução de polímeros na indústria automóvel.....	15
2.10. Metalização de polímeros por pulverização catódica	16
3. Materiais e Métodos	19
3.1. Materiais	19
3.1.1. Substratos	19
3.1.2. Alvo	20
3.1.3. Porta Substratos	20
3.2. Métodos	20
3.2.1. Técnica de deposição.....	20
3.2.2. Equipamento e condições de deposição	21
3.3. Técnicas de caracterização.....	24
3.3.1. Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier.....	24
3.3.2. DSC e TGA	25
3.3.3. Perfilometria	25
3.3.4. Análises ao microscópio ótico	27
3.3.5. Refletividade.....	27
3.3.6. Dureza.....	28
3.3.7. Microscopia de Força Atómica.....	28
3.3.8. Microscopia Eletrónica de Varrimento.....	29
3.3.9. Ângulo de contacto	29
3.3.10. Adesão	30
4. Resultados e discussão	33
4.1. Características dos Polímeros	33
4.1.1. Caracterizações Térmicas (DSC e TGA).....	33

4.1.2. FTIR	34
4.2. Seleção do tratamento de limpeza (<i>Plasma Etching</i>)	35
4.2.1. Técnicas de caracterização	35
4.2.2. Seleção do <i>Plasma Etching</i>	46
4.3. Otimização da Espessura da Camada de Crómio	49
4.3.1. Fissuração	49
4.3.2. Temperatura	50
4.3.3. Refletividade	51
4.3.4. <i>Pinholes</i>	53
4.3.5. Tensões Residuais	54
4.3.6. SEM.....	55
4.3.7. Dureza	56
4.3.8. AFM	57
4.3.9. Adesão	58
5. Conclusões e perspetivas futuras.....	61
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	65
ANEXO A – Equipamento e porta substratos.....	73
ANEXO B – Ângulo de Contacto de uma gota de Água numa Superfície sólida ideal	75
ANEXO C – Norma ISO 2409.....	77
ANEXO D – Análise de Superfície: <i>pinholes</i>	79
ANEXO E – Análise de Superfície: Fissuração	83

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Representação esquemática dos processos eletrolíticos. Imagem adaptada de [19].	8
Figura 2.2. Componentes automóveis cromados [22].	10
Figura 2.3. Representação do processo de deposição por pulverização catódica. Adaptada de [31].	14
Figura 2.4. Gráfico ilustrativo do peso dos componentes plásticos nos automóveis ao longo do tempo (anos). Adaptada de [38].	16
Figura 2.5. Indicação dos diversos polímeros usados nos componentes dos automóveis [38].	16
Figura 2.6. Exemplos de componentes plásticos de automóveis revestidos de metal: a) Interiores; b) Exteriores. Imagem adaptada de [43].	18
Figura 3.1. Substratos poliméricos: PCB (policarbonato com <i>base coat</i>) e PCW (policarbonato sem <i>base coat</i>).	20
Figura 4.1. Curva TGA: a) PCB. b) PCW (P_m – perda de massa; T – temperatura).	33
Figura 4.2. Curva DSC: a) PCB. b) PCW (Fc – fluxo de calor; T – temperatura).	34
Figura 4.3. a) Comparação do espectro FTIR dos polímeros. b) Estrutura química do policarbonato (Adaptado de [62]).	35
Figura 4.4. Espectro FTIR com polarização de -300 V a 0,4 Pa (VB – tensão de polarização, TE – tempo de Plasma Etching, p – pressão) a) PCB. b) PCW.	36
Figura 4.5. Espectro FTIR com polarização de -300 V a 1 Pa (VB – tensão de polarização, TE – tempo de Plasma Etching, p – pressão) a) PCB. b) PCW.	37
Figura 4.6. Espectro FTIR no <i>floating mode</i> a 0,4 Pa (FM – <i>floating mode</i> , TE – tempo de Plasma Etching, p – pressão, P - potência) a) PCB. b) PCW.	37
Figura 4.7. Espectro FTIR com polarização de -350 V e -400 V a 0,4 Pa (VB – tensão de polarização, TE – tempo de Plasma Etching, p – pressão) a) PCB. b) PCW.	37
Figura 4.8. Imagem ilustrativa da reflexão especular e difusa numa superfície lisa e rugosa, respetivamente. Adaptado de [64].	40
Figura 4.9. Gráficos correspondentes à medição da refletividade para as várias condições de <i>etching</i> a) PCB. b) PCW.	41
Figura 4.10. Imagem microscópica do revestimento do PCB iluminado por baixo: a) Sem <i>Plasma Etching</i> . b) Com <i>Plasma Etching</i> (-300V, 1 Pa, 150s, 400W).	44
Figura 4.11. Imagem microscópica da superfície sem tratamento de <i>Plasma Etching</i> : a) PCB. B) PCW.	46
Figura 4.12. Imagem microscópica da superfície fissurada com tratamento de <i>Plasma Etching</i> (P – Potência; p – pressão): PCW.	46

Figura 4.13. Imagem microscópica da superfície com tratamento de <i>Plasma Etching</i> (P – Potência; p – pressão): a) PCB. B) PCW.	46
Figura 4.14. Imagem microscópica do revestimento de Cr com 1600 nm: a) PCB. b) PCW.	50
Figura 4.15. Imagem microscópica do revestimento de Cr com 1400 nm: a) PCB. b) PCW.	50
Figura 4.16. Gráfico com a evolução da temperatura em função da espessura dos revestimentos.	51
Figura 4.17. Gráficos correspondentes à medição refletividade dos revestimentos com diferentes espessuras: a) PCB. b) PCW.	51
Figura 4.18. Diagrama de cor CIELAB. Adaptado de [68].	52
Figura 4.19. Coordenadas de cor CIELAB dos revestimentos com diversas espessuras: a) PCB. b) PCW.	53
Figura 4.20. Imagem microscópica do revestimento do PCB iluminado por baixo: a) Com espessura de 400nm. b) Com espessura de 1400nm.	53
Figura 4.21. Gráfico com a evolução do número de <i>pinholes</i> para as espessuras variadas.	54
Figura 4.22. Gráfico com a evolução das tensões residuais do revestimentos depositados sobre Si em função da: a) Espessura. b) Temperatura.	55
Figura 4.23. Imagens SEM dos revestimentos com diferentes espessuras depositados sobre Si: a) 400 nm. b) 800 nm. c) 1200 nm. d) 1400 nm. e) 1600 nm.	56
Figura 4.24. Gráfico com a dureza e o módulo de elasticidade reduzido dos revestimentos com diferentes espessuras depositados sobre Si.	57
Figura 4.25. Imagens AFM topográficas dos revestimentos depositados sobre os substratos poliméricos: a) PCB (400 nm). b) PCB (800 nm). c) PCB (1400 nm). d) PCW (400 nm). e) PCW (800 nm). f) PCW (1400 nm).	58
Figura 4.26. Gráficos com a evolução da rugosidade em função da espessura dos revestimentos: a) PCB. b) PCW.	58
Figura 4.27. Imagens representativas da adesão dos revestimentos aos substratos: a) PCB (800 nm). b) PCW (800 nm). c) PCB (1200 nm). d) PCW (1200 nm). e) PCB (1400 nm). f) PCW (1400 nm). g) PCB (1600 nm). h) PCW (1600 nm).	59

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1. Resumo das vantagens e desvantagens dos processos eletrolíticos.....	9
Tabela 3.1. Condições de deposição da camada de crómio.....	22
Tabela 3.2. Parâmetros de <i>Plasma Etching</i> utilizados.....	23
Tabela 4.1. Valores médios dos ângulos de contactos determinados nas superfícies das amostras: a) PCB. b) PCW.	38
Tabela 4.2. Tensão superficial dos líquidos utilizados no cálculo dos ângulos de contacto.	39
Tabela 4.3. Energia de superfície de cada deposição e respetivas componentes polar e dispersiva.....	39
Tabela 4.4. Classificação dos resultados obtidos para a refletividade.....	42
Tabela 4.5. Classificação dos resultados do número de <i>pinholes</i> no PCB.	44
Tabela 4.6. Quadro resumo com as classificações das caracterizações da refletividade, <i>pinholes</i> e fissuração para os diferentes tratamentos de <i>Plasma Etching</i>	49
Tabela 4.7. Propriedades mecânicas do silício.	54

SIMBOLOGIA E SIGLAS

Simbologia

E – Módulo de Elasticidade

σ_R – Tensões Residuais

E_S – Módulo de Elasticidade do Substrato

ν_S – Coeficiente de Poisson do Substrato

t_S – Espessura do Substrato

t_f – Espessura do Filme

r_d – Raio Da Curvatura Depois Da Deposição

r_a – Raio Da Curvatura Antes Da Deposição

H – Dureza

$P_{máx}$ – Carga Máxima

A – Área de Contacto do Entalhe

γ_S – Energia de Superfície das amostras

γ_S^p – Componente Polar da Energia de Superfície das amostras

γ_S^d – Componente Dispersiva da Energia de Superfície das amostras

θ – Ângulo de Contacto Estático

γ_L^p – Componente Polar dos Líquidos

γ_L^d – Componente Dispersa dos Líquidos

T_g – Temperatura de Transição Vítrea

a^* e b^* – Coordenadas de Cor

L^* – Coordenada de Brilho

Sq – Rugosidade Quadrática Média

Siglas e Acrónimos

REACH – *Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals*

PVD – *Physical Vapor Deposition*

Cr – Crómio

Cr(VI) – Crómio Hexavalente

SMR – *Standardized Mortality Ratio*

SIR – *Standardized Incident Ratio*

ECHA – *European Chemicals Agency*

UE – União Europeia

SVHC – *Substance of Very High Concern*

CVD – *Chemical Vapour Deposition*

DC – Corrente Contínua

HVOF – *High Velocity Oxyfuel*

RF – Radiofrequência

ABS – Acrilonitrilo-Butadieno-Estireno

PCB – Policarbonato com *base coat*

PCW – Policarbonato sem *base coat* (branco)

IPN – Instituto Pedro Nunes

FTIR – *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*

ATR – *Attenuated Total Reflectance*

DSC – *Differential Scanning Calorimetry*

TGA – *Thermogravimetric Analysis*

SCI – *Specular Component Included*

SCE – *Specular Component Excluded*

AFM – *Atomic Force Microscopy*

SEM – *Scanning Electron Microscope*

1. INTRODUÇÃO

Ao longo dos anos, tem sido crescente a introdução de componentes plásticos na indústria automóvel, com o intuito de substituir os componentes metálicos. Esta procura deve-se ao facto dos materiais poliméricos possuírem uma reduzida densidade (são mais leves) e um baixo custo de produção.

Com o crescimento do uso deste tipo de material emergiu, também, a necessidade de revestir estes componentes plásticos com uma camada metálica, de modo a atribuir-lhes um aspeto cromado. Até setembro de 2017, estes polímeros podiam ser revestidos pelo processo de cromagem eletrolítica, que conseguia proporcionar uma maior proteção contra o desgaste e corrosão e ainda atribuir às peças um aspeto metálico, de modo a conceder-lhes uma função decorativa. Estas aplicações podiam ser utilizadas em diversas partes dos automóveis, como em puxadores de portas, emblemas, componentes do painel de controlo, entre outros. No entanto, neste processo a produção de revestimentos era realizada a partir de um banho químico que continha iões de crómio hexavalente. O contacto com este ião revelou ser um perigo para o ambiente e para a saúde. Assim, pelo regulamento/legislação REACH foi proibido o uso de crómio hexavalente na União Europeia, a partir de 21 de setembro de 2017, o que instigou a procura por novas alternativas [1].

Tanto ao nível académico como industrial, prioriza-se cada vez mais o desenvolvimento de soluções inovadoras e sustentáveis, para a produção de revestimentos. Posto isto, no presente trabalho optou-se por técnicas PVD (deposição física em fase vapor), mais concretamente pelo processo de pulverização catódica. O motivo que levou a testar esta técnica, é o facto de se tratar de uma tecnologia ambientalmente limpa economicamente competitiva, que permite depositar diversos materiais numa gama alargada de diferentes substratos.

Este trabalho encontra-se inserido no projeto GreenCoat e foi realizado em parceria com a empresa KLC, que cedeu os substratos poliméricos (policarbonato) utilizados nesta investigação. Os principais objetivos que se pretendem alcançar com a deposição de filmes de crómio (Cr) em polímeros consistem, essencialmente, em garantir uma boa adesão do filme ao substrato, com o máximo de espessura possível sem que este fissure e obter amostras com um aspeto brilhante metalizado.

Além da introdução, esta dissertação encontra-se dividida em mais quatro capítulos. No segundo capítulo é apresentada uma revisão bibliográfica que compila as principais informações encontradas na literatura, sobretudo sobre o processo de cromagem eletrolítica e os problemas associados, sobre a produção de filmes metálicos por pulverização catódica e a sua implementação na indústria automóvel. No terceiro capítulo são descritos os materiais, equipamentos, condições de deposição e as técnicas de caracterização utilizadas. No quarto capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos e, por fim, no quinto e último capítulo são expostas as principais conclusões e referido de modo sucinto o trabalho futuro.

2. ESTADO-DA-ARTE

No presente capítulo, será realizada uma revisão sobre os processos eletrolíticos e os seus procedimentos, mais concretamente sobre o processo de cromagem. Do mesmo modo, serão explicitadas, também, quais as razões que levam a que esta técnica necessite de ser banida da União Europeia e serão apresentadas possíveis alternativas.

Posteriormente, serão abordados, de forma mais aprofundada, os processos PVD (*Physical Vapor Deposition*), nomeadamente a técnica de deposição por pulverização catódica (*Sputtering*). Neste capítulo, efetuou-se, também, um estudo relativo à sua implementação em revestimentos decorativos sobre polímeros para a indústria automóvel, sobre a qual incide o desenvolvimento desta dissertação.

2.1. Crómio Hexavalente e seus efeitos prejudiciais

O crómio hexavalente (Cr(VI)) corresponde a um dos estados de valência (+6) deste elemento. Esta substância química pode ser utilizada para produzir revestimentos de superfícies que tenham uma função decorativa ou protetora, por exemplo contra agentes corrosivos, e pode ser aplicada em diversos materiais como plásticos, cerâmicos e metais. Os compostos do crómio (VI) também são frequentemente utilizados como pigmentos para fotografias, em corantes, tintas, entre outros [2][3].

Com o aumento da utilização de produtos químicos, emergiram igualmente problemas ambientais bem como ao nível do impacto na saúde humana, que afetavam especialmente trabalhadores industriais que contactavam diretamente com determinadas substâncias químicas.

Verificou-se, ao longo dos anos, que existem diversos problemas de saúde associados à exposição ao crómio hexavalente [4], de entre os quais podem-se destacar: irritação nos olhos, problemas respiratórios (asma), cancro do pulmão, irritação e outros danos nasais, assim como irritações na pele, úlceras ou alergia. As áreas de maior incidência encontram-se associadas a serviços onde ocorrem banhos de cromagem, uso de pigmentos, execução de “trabalhos a quente”, como soldadura em aços inoxidáveis ou de qualquer outra liga de aço que pudesse conter este elemento [2][5] [6].

Segundo Deng et al. [7], num artigo baseado em 47 estudos de corte, entre 1958 e 2016, fundamentado segundo estudos do SMR (*Standardized Mortality Ratio*) e do SIR (*Standardized Incident Ratio*), avaliou-se a taxa de mortalidade e a incidência de cancro em humanos devido à exposição ao Cr (VI). Foi estabelecido, para a realização destas análises, que os subgrupos se dividiam de acordo com o género, ocupação e tipos de cancro. Concluiu-se, com especial ênfase em trabalhadores do género masculino ligados à produção de cromatos ou à indústria do cimento, que a exposição a esta substância aumentava o risco de aparecimento de diversos cancros ao nível do sistema respiratório, faringe, próstata e estômago, bem como problemas nos pulmões, bexiga, rins, testículos, faringe, ossos e na tiroide, que, conseqüentemente, aumentam o risco de mortalidade.

De forma semelhante, como é mencionado no trabalho de Gibb et al. [8], foi realizado um estudo sobre trabalhadores empregados pela primeira vez na produção de cromatos entre 1950 e 1974, em Baltimore, onde foram avaliadas as causas de morte de 2354 pessoas. A exposição ao crómio VI foi avaliada como fator para a mortalidade por cancro do pulmão, onde se confirmou que esta doença emergia devido à exposição deste tipo de crómio.

2.2. REACH (*Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals*)

Devido ao conjunto de problemas que surgiram relativamente ao contacto com produtos químicos e que afetam diretamente a saúde dos humanos e o meio ambiente, despontou a necessidade de criar uma organização que fosse responsável pela avaliação e a autorização ou restrição destas substâncias [1][9].

Nesse sentido, a 1 de junho de 2007, entrou em vigor o regulamento REACH (*Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals*) da União Europeia. Este regulamento dispõe do poder para restringir a utilização de determinadas substâncias ou mesmo a proibição do seu uso, dependendo dos riscos que tenham associados. Em consonância, o regulamento REACH faz referência a métodos alternativos, de forma a reduzir a testagem em animais. A ECHA (*European Chemicals Agency*) é, deste modo, encarregue de avaliar os registos enviados pelas empresas, nos quais é referido de que forma é utilizada uma determinada substância e como esta é gerida conforme os seus riscos, ou seja, esta organização da UE gere todos os aspetos oficiais (técnicos e científicos) do

REACH. Desta forma, os grandes objetivos desta agência recaem sobre a proteção da saúde humana, animal e do ambiente, através do auxílio prestado às empresas para cumprir a legislação imposta na UE. Esta tarefa é, assim, desempenhada no decurso da disponibilização de informação acerca dos produtos químicos, da colaboração e cooperação de diferentes organizações e dos governos dos países das UE, além da Comissão Europeia, com a finalidade de substituir substâncias químicas prejudiciais por outras menos perigosas, promovendo um constante desenvolvimento sustentável da indústria [1][9][10][11][12].

No que diz respeito à forma de funcionamento do REACH, este pode ser dividido e descrito, essencialmente, em cinco aspetos principais: registo, avaliação, autorização, restrição e execução. Em relação à primeira, as empresas têm, no caso de produzirem e comercializarem substâncias na UE em quantidades iguais ou superiores a uma tonelada por ano, mesmo que estas sejam importadas, de realizar o seu registo num dossiê que será posteriormente apresentado à ECHA, onde são referidos os perigos e riscos associados a uma determinada substância, a sua classificação, rotulagem ou qualquer outro tipo de informação que seja precisa. Posteriormente, a ECHA avalia os dossiês de registo, de modo a averiguar se estes cumprem o regulamento e, em cooperação com os Estados-Membros, podem determinar critérios de risco e efetuar uma avaliação mais aprofundada para substâncias de maior preocupação. Relativamente à autorização, podem ocorrer situações em que um dos Estados-Membros ou a ECHA indiquem uma substância como SVHCs (*Substance of very high concern*), uma vez que os riscos desta são motivos de grande preocupação. Neste contexto, para as empresas fazerem uso de qualquer substância pertencente à lista SVHCs, precisam de submeter um requerimento. Além disso, relativamente ao uso de substâncias perigosas, podem ser implementadas medidas, recorrendo a legislação existente, de restrição ou mesmo de proibição do uso destas. Importa notar que, a eliminação ou a substituição por outras menos prejudiciais são ações prioritárias. Por fim, as autoridades competentes são responsáveis pela verificação do cumprimento deste regulamento, no decurso de inspeções e da aplicação de sanções no caso de violações das normas [1][10][11][12].

A partir de 21 de setembro de 2017, foi efetivamente proibido, na União Europeia, o uso de crómio VI em revestimentos, obrigando a encontrar alternativas ao processo de cromagem eletrolítica [1].

2.3. Engenharia de Superfícies e Produção de Revestimentos

A engenharia de superfície consiste no ato de modificar a superfície de um material de modo a dotar esse material de novas características químicas, físicas, mecânicas ou biológicas. Todos os objetos possuem uma função utilitária ou decorativa. Por conseguinte, o desenvolvimento da engenharia de superfície permitiu produzir ferramentas, componentes de máquinas, ou mesmo aparelhos inteiros a partir de materiais mais baratos e com propriedades inferiores, conferindo-lhes características superficiais melhoradas. O processo de alteração das superfícies pode, conseqüentemente, conduzir a uma redução da energia necessária para a sua fabricação, e frequentemente obtendo melhores propriedades químicas, mecânicas, tribológicas, decorativas, entre outras. Estas alterações resultam, além de uma redução da probabilidade de falhas, numa melhoria da confiabilidade em relação ao desempenho de ferramentas, componentes de máquinas e aparelhos [13]. A engenharia de superfície pode envolver um processo de sobreposição (adição) ou um processo de modificação da superfície. Nos processos de sobreposição, um material é adicionado à superfície e o material subjacente (substrato) é coberto, de forma a não ser detetável à superfície. Um processo de modificação de superfície altera as propriedades da mesma, ou seja, o material do substrato ainda está presente na superfície [14]. Um dos principais tratamentos de superfície consiste na produção de revestimentos/filmes.

A formação de revestimentos pode dividir-se, essencialmente, em três fases: a primeira corresponde à produção das espécies a depositar, a segunda ao transporte destas para o substrato e por fim, a última à deposição e sublimação do filme no substrato [15].

No que diz respeito à classificação dos processos de revestimentos, uma forma de os categorizar corresponde às dimensões das espécies a depositar. Posto isto, estes processos podem ser classificados como: deposição atômica, deposição de partículas, revestimentos maciços e modificação de superfícies. No caso da deposição atômica, os revestimentos formam-se a partir da deposição átomo a átomo, num processo de nucleação e crescimento. Na deposição de partículas, os revestimentos são produzidos através da deposição de partículas sólidas ou líquidas e cujo modo de sinterização influencia diretamente as propriedades finais. Para os revestimentos maciços, o material é aplicado de uma vez só e em grandes quantidades na superfície que se pretende revestir. Por último, consideram-se

todos os processos como modificação de superfície que provoquem alterações na composição química ou das propriedades de superfície do material [15].

Existem diversos processos de revestimentos, tais como: processos eletrolíticos, evaporação, pulverização catódica, deposição química em fase vapor (CVD), projeção em plasma, projeção por chama, entre muitos outros [14]. No entanto, neste estado-da-arte, apenas é feita uma exposição sobre os processos eletrolíticos e os processos de deposição física em fase vapor (PVD), uma vez que o desenvolvimento deste trabalho se baseia na substituição da cromagem eletrolítica por um processo PVD, mais concretamente por pulverização catódica (*Sputtering*).

2.4. Processos Eletrolíticos

No ano de 1805, o italiano Luigi V. Brugnatelli introduziu um fio ligado a uma bateria (pilha voltaica) numa solução que continha ouro dissolvido. Seguidamente, conectou uma medalha de prata na extremidade do fio, o que possibilitou a formação de uma camada de ouro na sua superfície, ficando, assim, conhecido como o inventor da produção de revestimentos por eletrodeposição. No entanto, o grande interesse por esta tecnologia despontou a partir de 1840, quando Henry e George Elkington, em Inglaterra, obtiveram a primeira patente para adaptar essa tecnologia à deposição de ouro e prata [16][17][18]. Esta descoberta foi evoluindo ao longo de muitas décadas e os avanços tecnológicos permitiram que, atualmente, seja possível utilizar uma ampla gama de materiais.

Os processos eletrolíticos recorrem à eletrodeposição para formar revestimentos através da passagem de corrente elétrica numa solução aquosa. A solução além de conter o eletrólito é onde se encontram mergulhadas os elétrodos ligados aos terminais de uma fonte de alimentação, tornando, assim, possível aplicar uma fina camada de metal sobre uma superfície a revestir (substrato). A aplicação destes revestimentos tem por objetivo melhorar a aparência e proteger as superfícies, principalmente contra o desgaste a corrosão, o que tornou este tipo de tecnologia bastante requisitada em acabamentos de objetos decorativos. A deposição de revestimentos permite, assim, adquirir peças com maior durabilidade e de forma mais económica, caso contrário, haveria risco de terem de ser substituídas ou reparadas mais frequentemente ou a optar por utilizar materiais mais caros. O facto de, através deste processo, ser possível o recurso a materiais mais baratos como substratos,

transforma-se também numa vantagem, visto que muitas vezes são mais leves, facilitando situações de mobilidade ou de rendimento do sistema em que são inseridos [1][18].

Pelas razões apresentadas, este processo passou a ser muito utilizado em diversas indústrias, como na de automóveis, aeroespacial, médica, joias, brinquedos e na de componentes eletrónicos. Existe uma diversa lista de materiais que se utilizam comumente para deposição por este processo, como por exemplo, zinco, prata, ouro, cobre, crómio, níquel, entre outros. Quanto aos substratos, estes podem ser de metal ou até polimérico [1][18].

Antes de se proceder à eletrodeposição de superfícies, primeiramente, deve-se realizar uma seleção correta do eletrólito e dos elétrodos, assim, como garantir boas condições de limpeza destes últimos, ou seja, superfícies livres de contaminantes, de forma que ao ocorrer a passagem da corrente elétrica se consiga obter a reação e adesão pretendida [18].

Os processos eletrolíticos, independentemente do material a depositar, é semelhante ao diagrama apresentado na Figura 2.1.

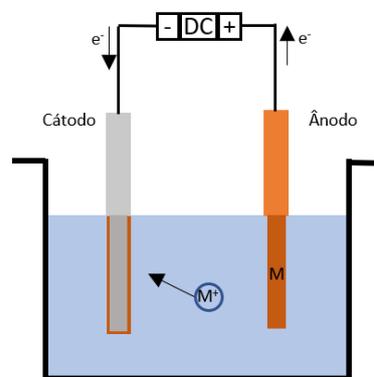


Figura 2.1. Representação esquemática dos processos eletrolíticos. Imagem adaptada de [19].

Em relação à descrição deste tipo de processos de revestimentos de superfícies por eletrólise, sumariando, o material que se pretende revestir é conectado ao terminal negativo da fonte de corrente contínua (DC), funcionando como um cátodo, enquanto o material utilizado para o revestimento, ligado ao terminal positivo, funciona como um ânodo. Após as peças estarem mergulhadas numa solução eletrolítica e por aplicação de uma corrente DC, ocorrerá a oxidação do ânodo e a libertação de átomos que se irão dissolver na solução como iões positivos. Posto isto, devido a diferença de potencial aplicada, a corrente que atravessa a solução e os iões carregados positivamente serão transportados até à outra superfície

(cátodo), onde são depositados para formar um revestimento fino nesta. De notar que é essencial ter em consideração alguns fatores, como a temperatura e composição química da solução eletrolítica, assim como tempo de aplicação de corrente e intensidade, que influenciam a eficácia do processo e, conseqüentemente, as propriedades das peças revestidas [1][20][21].

Por último, é apresentado na Tabela 2.1 um quadro resumo com as vantagens e desvantagens deste processo, onde se pode comprovar que apesar das inúmeras vantagens que a aplicação de um revestimento ao substrato possa trazer, a eletrodeposição revela ser um processo perigoso para o meio ambiente e para os trabalhadores que contactem com determinadas substâncias, como o crómio hexavalente [20]. Posto isto, torna-se pertinente a substituição desta por outra técnica menos prejudicial, que será discutida mais adiante nesta dissertação.

Tabela 2.1. Resumo das vantagens e desvantagens dos processos eletrolíticos.

Vantagens	Desvantagens
○ Barreira de proteção ao substrato	○ Criação de resíduos perigosos para o ambiente
○ Aumento da vida útil (durabilidade)	○ Utilização de substâncias químicas nocivas
○ Melhor aparência	○ Processo demorado (revestimentos de múltiplas camadas)
○ Maior dureza	○ Custo de instalação elevados
○ Aumento da resistência à corrosão e ao desgaste	

2.5. Cromagem

Dos diversos materiais possíveis de aplicar para obter revestimentos por processos eletrolíticos, o crómio é dos mais requisitados. Esta circunstância decorre do facto de este melhorar substancialmente propriedades físicas finais da peça, ou seja, após a sua deposição. As diferenças que mais se destacam correspondem ao aumento da vida útil, dado que existe uma maior proteção contra o desgaste, arranhões, a corrosão e ainda melhora a aparência, isto é, tem a capacidade de tornar a superfície mais brilhante, como demonstrado na Figura 2.2 [1].



Figura 2.2. Componentes automóveis cromados [22].

O processo de cromagem pode dividir-se em duas categorias: deposição de crómio decorativo e deposição de “crómio duro”. Esta distinção pode ser feita mediante a espessura do revestimento. Nos revestimentos de crómio decorativos, estes são característicos por conseguirem oferecer um aspeto brilhante à superfície, além do aprimoramento da resistência à corrosão e desgaste, e a sua espessura geralmente é inferior a $0,80\ \mu\text{m}$. Para este tipo de deposição, apesar de os revestimentos poderem ser aplicados diretamente no substrato, por norma reveste-se primeiro com níquel, de modo a melhorar a adesão [1][23]. A cromagem decorativa, como o próprio nome indica, tem essencialmente uma função decorativa e é adequada para ser aplicada em ferramentas, como por exemplo chaves e alicates, talheres e outros utensílios de cozinha, maçanetas e como acabamento de peças decorativas de automóveis, onde sobre este último vai incidir o desenvolvimento desta dissertação, mas recorrendo a um método alternativo [24].

No caso de revestimentos de “crómio duro”, a sua aplicabilidade é feita sobre peças que estarão mais sujeitas a esforços mecânicos, já que a espessura destes também é superior à do crómio decorativo. Geralmente, ao contrário da cromagem decorativa, estes revestimentos, podem ser aplicados logo no substrato, no entanto, pode ser revestido primeiramente, também, com outros materiais, como o níquel. Determinadas propriedades do crómio, como a resistência que consegue oferecer ao calor, ao desgaste e corrosão, a dureza e o baixo coeficiente de atrito, são o que tornam o uso destes revestimentos muito apelativos na indústria [1][23]. Posto isto, observa-se a sua utilização em ferramentas de corte, cilindros e pistões hidráulicos, em componentes automóveis, equipamentos agrícolas, entre outras áreas [24]. Uma vez que no trabalho desenvolvido neste estudo são utilizados substratos poliméricos, importa mencionar que, de acordo com a literatura, a aplicação direta de um revestimento metálico numa peça polimérica pode apresentar desafios e comprometer a

durabilidade da peça final. Deste modo, umas das soluções consiste na aplicação de uma camada de *base-coat*, após a obtenção do polímero e antes da deposição da camada metálica, com a finalidade de: i) nivelar a superfície para permitir uma deposição de camada metálica mais aplainada, e ii) melhorar as propriedades de aderência [25].

Para manusear o crómio hexavalente e aplicá-lo, segundo os processos eletrolíticos, é também fundamental considerar a constituição da solução aquosa onde as peças estarão mergulhadas. Embora noutras situações seja possível ter uma solução apenas com iões do metal a utilizar, em relação ao Cr(VI) é necessário recorrer a catalisadores para auxiliar a deposição. O crómio no estado hexavalente (estado mais alto de oxidação, +6) é reduzido a metal, em virtude do efeito catalisador. De notar que existem mais tipos de catalisadores, sendo praticável obter um banho químico com vários catalisadores, como por exemplo, sulfato e fluor, denominando-se por banho de catalisador misto. A aplicação desta última opção tem benefícios, como o facto de tornar o processo mais rápido, com melhor cobertura, eficiência de corrente e menos sensível às impurezas, logo, mais resistente à corrosão, ao desgaste e mais duro [1][26].

O revestimento cromado, como referido, é produzido a partir de um banho químico que contem iões de crómio hexavalente (Cr(VI)), que foi classificado por inúmeras regulamentações ambientais como cancerígeno em humanos. Por conseguinte, de acordo com as Subsecções 2.1 e 2.2 do estado-da-arte e em consonância com o regulamento REACH, a utilização do crómio hexavalente em processos eletrolíticos demonstrou ser um perigo para os que contactam diretamente com o mesmo e para o meio ambiente, uma vez que este processo produz grande volumes de resíduos tóxicos que contêm crómio, provocando a poluição do ar e a contaminação das águas [1][27].

2.6. Tecnologias alternativas

Devido aos resíduos tóxicos produzidos nas operações de acabamentos metálicos por processos mais convencionais, com especial ênfase à eletrodeposição de crómio, e de acordo com o REACH e com as razões apresentadas anteriormente (Subsecção 2.1 e 2.2), emergiu a necessidade de se procurar por outras tecnologias menos prejudiciais para os trabalhadores e para o ambiente. O principal objetivo consiste na substituição destes processos que recorrem a banhos químicos, por outros mais atuais, de revestimento a seco de alto desempenho. Existem diversas tecnologias de deposição possíveis de recorrer, como o PVD

(*Physical Vapor Deposition*), CVD (*Chemical Vapor Deposition*) ou por pulverização térmica, por exemplo HVOF (*High Velocity Oxyfuel*). O desejável é que estas sejam igualmente eficazes, permitindo a aplicabilidade, neste caso, do crómio em aplicações indústrias ou decorativas, e que sejam de preferência também economicamente viáveis [1][28].

2.7. PVD (*Physical Vapor Deposition*)

O processo de deposição física em fase de vapor, também denominado pela sigla PVD, é conhecido há mais de 100 anos, tendo sido patenteado há cerca de 80 anos a técnica de deposição PVD assistida por plasma. O termo “deposição física de vapor” surgiu apenas na década de 60. Naquela época, era necessária a evolução dos processos de revestimento a vácuo, o que foi realizado através do desenvolvimento de tecnologias já conhecidas, como o vácuo, tecnologia de plasma, campos magnéticos, química de gases, evaporação térmica, arcos e controle de fontes de energia [29].

A técnica de deposição física em fase de vapor contém duas variantes principais, a evaporação e a pulverização catódica (*Sputtering*). Estas duas técnicas permitem que as partículas sejam extraídas do alvo, a uma pressão muito baixa, para serem conduzidas e depositadas no substrato, ou seja, consistem num processo de deposição no qual o revestimento cresce no substrato átomo por átomo [15][29].

O PVD é uma excelente opção para os casos em que se pretende melhorar a resistência ao desgaste e à corrosão, produzindo revestimentos por técnicas de vácuo. Sendo assim, é altamente recomendado o seu uso para aplicações funcionais, como por exemplo ferramentas, peças decorativas, moldes, entre outras. Estes tipos de processos possuem diversas vantagens, como por exemplo, o facto de produzirem revestimentos com boa adesão, camadas homogêneas, morfologia controlada, e ainda, a possibilidade de realizar revestimentos multicamada e de utilizar uma grande diversidade de materiais [29].

Ao longo dos anos, foi ocorrendo o desenvolvimento e aperfeiçoamento de técnicas para diversos processos, incluindo o PVD, devido, sobretudo, à sua flexibilidade e à sua boa adaptação às exigências do mercado, gerando, assim, o aparecimento de diversas variantes para cada processo (evaporação e pulverização catódica) [29].

Os processos PVD têm vindo a ser alvo de estudos para substituir as técnicas por eletrodeposição (processos eletrolíticos) na indústria de produção em massa. A sua introdução na indústria reflete o empenho no desenvolvimento de tecnologias ambientalmente limpas. Ao optar-se por tecnologias de deposição a seco em prol das técnicas de eletrodeposição pode evitar-se variados problemas como etapas de pré-tratamento de substratos húmidos, produtos químicos e decapantes, enquanto que para o processo PVD, o pré-aquecimento eficiente a baixa temperatura e a limpeza por plasma na câmara de deposição produzem substratos com excelentes condições de adesão, mas tem como limitação a temperatura máxima típica de cada processo PVD. Tal como se trata do projeto desenvolvido nesta dissertação, cada vez se recorre mais frequentemente às diversas tecnologias de deposição PVD para aplicações decorativas, em vez das técnicas tradicionais, e as razões para esse acontecimento residem na boa resistência à corrosão e ao desgaste que os revestimentos apresentam, na ampla gama de cores disponíveis e na possibilidade de continuar a usar substratos mais baratos, oferecendo, assim, a capacidade de competir também economicamente [27].

Nas restantes secções do presente capítulo, será abordado o processo de pulverização catódica (*Sputtering*), visto que corresponde à técnica a utilizar para o estudo efetuado neste trabalho, mais concretamente sobre a sua aplicação em substratos poliméricos e a sua aplicação em peças decorativas de automóveis.

2.8. Pulverização Catódica (*Sputtering*)

A pulverização catódica consiste num processo de deposição de filmes, realizado numa câmara a vácuo e na presença de um gás inerte, ou seja, numa atmosfera controlada, onde dentro da câmara pode ser colocado um ou mais alvos (material a depositar), tal como substratos (material a revestir). De um modo resumido, as espécies a depositar são ejetadas do alvo enquanto este é bombardeado por partículas incidentes de elevada energia (plasma), que de seguida percorrem o caminho até ao substrato, e ao atingi-lo os átomos sublimam, através de um processo de nucleação e crescimento, levando à formação do filme. A Figura 2.3 corresponde a uma representação esquemática deste processo. Dentro deste método existem diversas variantes: reativo ou não, díodo, tríodo, magnetrão, com ou sem polarização do substrato, de corrente contínua (DC) ou por radiofrequência (RF). O processo de *Sputtering* possui várias vantagens, como o facto de ser uma técnica de deposição mais

ecológica, abordado na Subsecção 2.7, de ser versátil, permitindo utilizar diferentes materiais como substratos, assim como diferentes materiais para depositar, permitir que haja uma boa adesão dos filmes/revestimentos aos substratos, com uniformidade de espessura, elevadas taxas de deposição e, ainda, um controlo fácil das condições de deposição, através da manipulação de diversos parâmetros, como por exemplo, o tempo, pressão, potência e polarização [30].

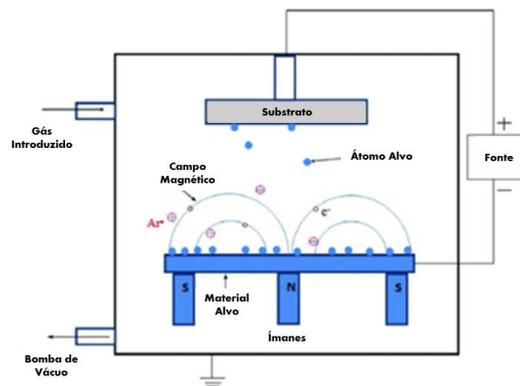


Figura 2.3. Representação do processo de deposição por pulverização catódica. Adaptada de [31].

A formação de filmes em superfícies sólidas por pulverização catódica tem como principal objetivo melhorar as propriedades destas, das quais se pode destacar a dureza, a resistência à abrasão e corrosão, comportamento elétrico, entre outras. Desta forma, os filmes formados podem ter diversas funções, como por exemplo, magnéticas, elétricas, mecânicas, óticas e decorativas, sendo, principalmente, proficiente na melhoria do desempenho de equipamentos (por exemplo, moldes e motores) e ferramentas presentes na indústria [32].

Como referido acima, a aplicação de revestimentos por PVD pode ser realizada em substratos metálicos, cerâmicos ou poliméricos. Neste trabalho utilizou-se substratos poliméricos, tornando pertinente realçar que este tipo de material pode apresentar algumas limitações, uma vez que, não suportam temperaturas elevadas, não são condutores e, por vezes, apresentam, ainda, problemas de adesão dos revestimentos aos substratos. De modo a solucionar os problemas de adesão, é normalmente necessário proceder a um pré-tratamento na superfície (*Plasma Etching*), antes da deposição, para melhorar este parâmetro, que é um fator essencial para se conseguir garantir obter uma boa *performance* do revestimento [33]. Segundo o retratado na literatura, os tratamentos por *Plasma Etching* permitem a combinação de inúmeras possibilidades, através do ajuste de alguns parâmetros

como a pressão, potência, tempo de tratamento e fluxos de gás (como por exemplo, árgon e oxigénio), para “ativar” a superfície de um material, havendo diversas possibilidades de tratamento por plasma para o mesmo tipo de substrato [34][35][36][37]. Sabendo que um dos principais objetivos desta dissertação consiste no estudo do efeito deste tratamento, foi feita uma seleção dos parâmetros a variar (tempo, pressão, polarização e potência) e das condições a alterar para cada um, que será abordado nos próximos capítulos.

2.9. Introdução de polímeros na indústria automóvel

A indústria automóvel foi uma das grandes impulsionadoras para a produção em massa de termoplásticos, devido à ampla utilização destes a partir da década de cinquenta. O uso de termoplásticos como o ABS, poliamidas e policarbonatos na indústria tornou-se cada vez mais comum (Figura 2.5), devido, principalmente, às suas boas propriedades mecânicas, associado a uma boa apresentação estética e ao facto de ter diversas cores disponíveis, evitando recorrer à pintura [38][39].

As razões que conduzem, na atualidade, ao constante crescimento da quantidade de componentes plásticos na indústria automóvel são o seu baixo peso, que permite ter um sistema mais energeticamente eficiente, a sua resistência à corrosão, grande liberdade de design, que, conseqüentemente, proporciona o desenvolvimento de processos criativos, e o baixo custo de produção característico dos polímeros. No que concerne ao interior dos veículos, a implementação de componentes plásticos acarretou inúmeros benefícios, principalmente ao nível da segurança dos passageiros, mas também em relação ao nível do conforto e da estética do automóvel [38][39].

Num automóvel, em média, são aplicados 150 kg de componentes plásticos e de compósitos de matriz plástica por cada 1163 kg de metal, o que significa que 10% a 15% do peso do automóvel corresponde a plástico. De acordo com a Figura 2.4, os componentes plásticos nos veículos automóveis têm tido ao longo dos anos um crescimento progressivo e espera-se que continue a aumentar. Com o crescimento da quantidade de componentes plásticos, os custos de montagem foram diminuindo, contribuindo para tornar o processo de montagem mais eficiente e económico [38][39].

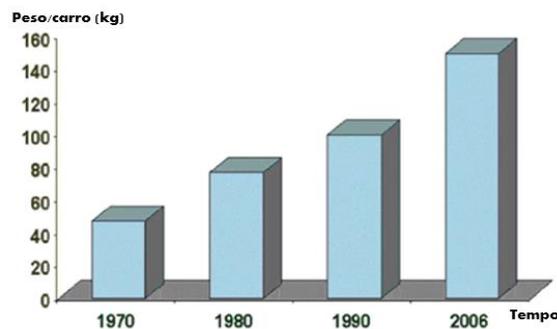


Figura 2.4. Gráfico ilustrativo do peso dos componentes plásticos nos automóveis ao longo do tempo (anos). Adaptada de [38].

Um outro aspeto igualmente relevante para a escolha de materiais poliméricos em prol de outros usados em automóveis, além das questões abordadas à cerca do design, projeto, das propriedades mecânicas e dos custos, é importante realçar que escolher este tipo de materiais se traduz numa redução do consumo de combustível, uma vez que os polímeros são materiais de baixa densidade. Estima-se que a cada 10% de redução peso do veículo resulta numa redução de 5% a 7% do consumo de combustível. As atuais preocupações económicas e ambientais tornam o processo de criação de veículos mais eficientes, em termos de consumo de combustível, uma prioridade na indústria automóvel [38].



Figura 2.5. Indicação dos diversos polímeros usados nos componentes dos automóveis [38].

2.10. Metalização de polímeros por pulverização catódica

Ao longo dos anos, é cada vez mais recorrente observar diariamente a presença de objetos na indústria automóvel, que consistem em peças plásticas revestidas de metal, com a finalidade substituir os materiais metálicos tradicionais. Estes objetos podem desempenhar um papel funcional ou decorativo. O uso de plásticos metalizados consiste na combinação

das características benéficas típicas dos plásticos com as dos metais que os revestem, isto é, permite obter peças versáteis, com custos baixos de produção e com a baixa densidade dos plásticos, mantendo um acabamento brilhante metalizado, a alta refletividade e a condutividade dos metais. A maioria das peças eram fabricadas por moldagem por injeção, sendo de seguida metalizadas por outros métodos, como os processos eletrolíticos que, tal como abordado na Subsecção 2.4 e 2.5 do presente capítulo [40].

Os fabricantes de automóveis devem considerar diversos aspetos no que concerne à produção, consumo, questões ambientais e garantir, ainda, a satisfação dos clientes, através da construção de uma relação de confiança. Os principais objetivos consistem em tentar obter um fabrico flexível, com conceitos inovadores de design e de fácil montagem, além da segurança e conforto que pretendem oferecer. Logo, existe um trabalho contínuo para aperfeiçoar os tratamentos de superfície utilizados no fabrico diário de peças para a indústria automóvel para corresponder aos requisitos funcionais e decorativos também alcançados com processos mais tradicionais. Desta forma, pretende-se obter peças mais leves, com maior vida útil, menos atrito e mais resistência à corrosão e desgaste, a partir de novas soluções [41].

O crómio é um metal muito duro, que possui um coeficiente de expansão térmica muito baixo e pode apresentar fragilidade, mas o facto de ser resistente à oxidação, mantendo o seu brilho metálico, sem necessitar de tratamentos secundários são propriedades benéficas do ponto de vista da durabilidade. Durante o processo PVD, a deposição do crómio diretamente em polímeros apresenta desafios, uma vez que se submetido a choques térmicos externos ou tensões de impacto, pode facilmente fissurar. A resposta para solucionar os efeitos negativos das tensões externas que interagem com as tensões intrínsecas geradas durante este processo, consiste em manter o filme cromado o mais fino possível, enquanto ainda possuir a aparência desejada. No caso de filmes de 30 nm a 80 nm, estes podem manter flexibilidade, sem quebrar, quando submetidos a variações de temperatura moderadas. No entanto, são filmes bastante frágeis em relação ao impacto e à abrasão e requerem proteção secundária, como um revestimento superior pintado (*top-coat*) que pode reduzir o brilho e a refletividade. Por outro lado, filmes de crómio mais espessos, de 200 nm a 600 nm, exibem excelente resistência à abrasão, mas geralmente falham por fissuração, que pode provocar a perda de brilho dos revestimentos e conseqüentemente a sua função decorativa, demonstrando, assim, os desafios da deposição de crómio por pulverização catódica [42].

No que diz respeito às aplicações automóveis externas, como os exemplos demonstrados na Figura 2.6 a), estas são mais difíceis de alcançar, visto que devem ser sujeitas a uma ampla gama de testes, como por exemplo: resistência ao choque térmico, a temperaturas extremas, excrementos de pássaros e lama, produtos químicos e à abrasão das escovas para lavagem de carros, entre outros [42].

As aplicações automóveis interiores, como os exemplos dos componentes realçados na Figura 2.6 b), têm especificações mais flexíveis em algumas áreas, mas têm um teste de abrasão mais exigente. As superfícies expostas podem estar sujeitas a uma leve abrasão com um pano macio e a certos produtos químicos para limpeza. Os protocolos dos testes variam muito por aplicação e fabricante e podem incluir testes de resistência química específica a determinadas substâncias ou produtos, como protetor solar, produtos químicos de limpeza, creme para as mãos, etc [42].

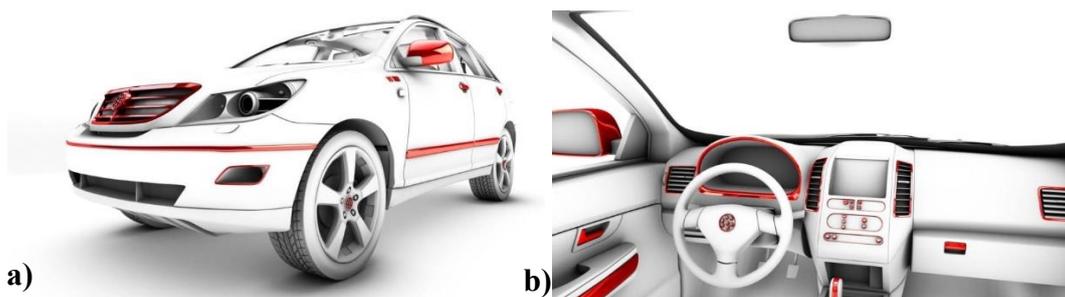


Figura 2.6. Exemplos de componentes plásticos de automóveis revestidos de metal: **a)** Exteriores; **b)** Interiores. Imagem adaptada de [43].

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os materiais utilizados, é descrita a técnica de deposição utilizada, assim como o equipamento usado e as condições implementadas para os respetivos ensaios. Após as deposições, as amostras foram submetidas a uma série de caracterizações. As técnicas utilizadas são expostas no presente capítulo, tal como as condições de análise.

3.1. Materiais

3.1.1. Substratos

Os substratos correspondem aos materiais sobre os quais se realizaram as deposições de camadas crómio. No que concerne a este trabalho, utilizaram-se dois tipos de substratos: policarbonato sem *base coat* branco (opaco) e policarbonato com *base coat* (translúcido), representados na Figura 3.1. Os substratos usados possuíam as dimensões $2 \times 2,5 \text{ cm}^2$ para o PCB e $2,5 \times 1,5 \text{ cm}^2$ para o PCW. De modo a se poder calcular, posteriormente, tensões residuais dos revestimentos, cortaram-se pedaços quadrados de silício, com 18 mm de lado. Colocou-se, também, no porta substratos um outro pedaço de silício para se medir a espessura dos filmes por perfilometria. O silício utilizado tem um acabamento espelhado de um dos lados.

Antes de serem colocados no porta substratos para entrar na câmara de deposição, é necessário executar primeiramente o processo de limpeza por ultrassons. No caso dos substratos de policarbonatos, estes são colocados em isopropanol, durante cerca de 10 minutos. Em relação aos pedaços de silício, primeiramente são limpos em acetona e depois em etanol, durante aproximadamente 10 minutos, em cada etapa. Após a limpeza por ultrassons, os substratos de policarbonato e o silício são retirados e secos através do uso de uma pistola de ar comprimido, sendo de seguida colados ao porta substratos, por meio do uso de fita adesiva de alta temperatura resistente ao calor.

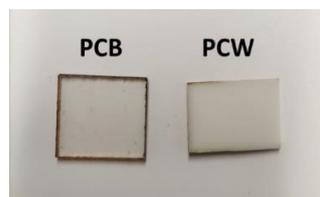


Figura 3.1. Substratos poliméricos: PCB (poli-carbonato com *base coat*) e PCW (poli-carbonato sem *base coat*).

3.1.2. Alvo

Nas deposições realizadas para este estudo utilizou-se um alvo de cromo (99,9%), com as dimensões 200×100 mm² e espessura de 10 mm.

3.1.3. Porta Substratos

O porta substratos usado possuía a forma de um prisma hexagonal e as suas dimensões correspondiam a 200 mm de altura e 80 mm de largura. Os substratos poliméricos (2 por face) foram sempre colocados no centro, de forma a obter-se uma maior taxa de deposição (Anexo A, Figura a)). Do mesmo modo, os pedaços de silício também foram colocados no centro, no entanto o pedaço de silício usado para medir as tensões residuais não é colado ao porta substrato com fita adesiva, mas sim preso por parafuso dentro de uma peça metálica, de modo a ter liberdade para defletir (Anexo A, Figura b)). De forma a se estimar a temperatura da câmara, colocou-se também uma fita medidora de temperatura da marca *Testoterm*TM que regista a temperatura através da mudança de cor, num intervalo entre 37 °C e os 65 °C (Anexo A, Figura b)).

3.2. Métodos

3.2.1. Técnica de deposição

Para a realização deste trabalho, utilizou-se a técnica de pulverização catódica, também conhecida por “*Sputtering*”. Neste processo primeiramente, procede-se à criação de uma fase gasosa por arranque de átomos ou agregados de átomos do material do alvo (cátodo), através do bombardeamento com iões energéticos. Após a ejeção dos átomos do alvo, estes vão ser transportados até ao substrato, onde serão posteriormente depositados, promovendo o crescimento do filme [30][44].

A deposição é realizada na presença de um gás inerte, sendo neste caso argon. Depois do gás ser introduzido na câmara, é aplicado um campo elétrico, de modo que os átomos de Ar (argon) sejam ionizados até formarem iões Ar^+ . Devido à aplicação de uma diferença de potencial entre o alvo (cátodo) e o substrato (ânodo), os iões de Ar^+ são acelerados e bombardeiam o alvo, produzindo várias partículas, que consistem principalmente em átomos do material que constitui o alvo e que são depositados no substrato, átomos carregados e elétrons secundários. O conjunto destas partículas constitui o plasma incandescente. Os elétrons secundários, quando acelerados, podem dar origem a novos iões Ar^+ e desempenham um importante papel na manutenção do plasma [30].

Importa salientar que, antes de se proceder à deposição, foram colocados previamente o alvo (material utilizado para revestir) e o porta substratos dentro da câmara de deposição.

3.2.2. Equipamento e condições de deposição

Os filmes de crómio foram produzidos por pulverização catódica com magnetron usando uma fonte de potência com corrente contínua, no sistema de deposição “*Nanoclusters*”, presente no Instituto Pedro Nunes (IPN), em Coimbra. Este sistema é composto por uma câmara de deposição cilíndrica (38 cm de diâmetro interno por 50 cm de altura), contendo dois alvos planares com sistema magnetron, três fontes de potência, três fluxómetros para injetar gases (e seu controlador) e dois sensores de pressão (*Edwards wide range gauge WRG-S* e *Pfiffer barocel capacitance manometer TPG 362*) (Anexo A, Figura C).

O sistema de vácuo é constituído por duas bombas: primária e secundária. A primária é uma bomba de vácuo de palheta rotativa (*Pfeiffer Vácuo DUO 20 M*, com velocidade de bombeamento de $20 \text{ m}^3/\text{h}$) e a secundária é uma bomba difusora (*BOC Edwards Diffstak 160/700*, com velocidade de bombeamento de $2736 \text{ m}^3/\text{h}$) que possibilita bombear com uma pressão base inferior a $5 \times 10^{-4} \text{ Pa}$. A câmara de deposição permite utilizar dois alvos em simultâneo, no entanto, para este trabalho usou-se apenas um alvo de crómio. Além da fonte de alimentação usada na pulverização catódica do alvo, existe uma fonte de alimentação de corrente pulsada que é usada quando se pretende a polarização do substrato. O arrefecimento da câmara de deposição e dos cátodos é conseguido através de um sistema de circulação de água interno, com temperatura de água de aproximadamente $19,5 \text{ }^\circ\text{C}$. Importa ainda referir

que o porta substratos se encontra a uma distância de cerca de 130 mm do alvo e que este roda a uma velocidade de 20 rpm durante o processo de deposição.

Após a colocação do porta substratos dentro da câmara e de esta estar fechada, procede-se à realização do vácuo primário. Depois de se atingir uma pressão de aproximadamente 6 Pa, abre-se a válvula da bomba difusora para dar início à concretização do vácuo secundário. As condições estão reunidas para se realizar o processo de deposição quando se obtém uma pressão base de cerca de 5×10^{-4} Pa. Posto isto, é introduzido um fluxo de árgon (15 %) correspondente a 37,5 sccm, sendo de seguida realizado, primeiramente, um tratamento por *Plasma Etching*, que consta de um bombardeamento iónico com Ar^+ , em que o *shutter* se encontra posicionado à frente do alvo de Cr (*shutter* fechado), de modo a impedir a deposição deste material nos substratos durante o processo de limpeza. Logo após ser efetuado este tratamento aos polímeros, o *shutter* é aberto e é iniciada a deposição do revestimento de crómio.

Os primeiros ensaios consistiram somente na deposição de uma camada de crómio de cerca de 400 nm, não tendo sido realizado nenhum tratamento por *Plasma Etching*. O objetivo destes testes é determinar as condições de deposição do crómio, isto é, definir a taxa de deposição e a potência a utilizar, de forma a se proceder a uma otimização dos mesmos, posteriormente, através dos tratamentos por *Plasma Etching*.

Tabela 3.1. Condições de deposição da camada de crómio.

Nº	Substratos	Potência (W)	Espessura (nm)	Taxa de deposição (nm/s)	Qualidade Visual
1	Polímero e Silício	500	400	0,32	
2	Polímero e Silício	850	400	0,46	
3	Polímero e Silício	1000	400	0,57	
4	Polímero e Silício	1200	400	0,74	

De acordo com a Tabela 3.1, até se atingir a potência de 1200 W obtiveram-se revestimentos de boa qualidade (brilhantes), com pouco aquecimento e sem danificação do substrato. Para 1200 W constatou-se uma perda do brilho metálico do revestimento. Posto isto, optou-se por se usar esta potência (1200 W) e uma taxa de deposição de 0,74 nm/s como condições para a deposição do crómio, de modo a analisar, na etapa seguinte, o efeito do tratamento de limpeza que precede a sua deposição e melhorar a qualidade do revestimento

de Cr. Apesar de se comprovar que, com o aumento da potência, ocorre um ligeiro aumento da temperatura, mesmo para o valor mais elevado (1200 W), não existiu a danificação das amostras poliméricas, como se pretende.

Relativamente ao estudo do efeito do tratamento de *Plasma Etching*, de forma a averiguar o efeito deste no polímero, modificaram-se diversos parâmetros (Tabela 3.2). Assim sendo, variou-se a pressão de trabalho (0,4 Pa e 1 Pa, correspondendo à pressão A e B, respetivamente), o tempo de *etching* (150 s, 300 s e 450 s), a tensão de polarização aplicada aos substratos e a potência na fonte, que foi sempre constante (400 W) com exceção de um tratamento de *Plasma Etching* em se aplicou 1200 W. No que respeita à tensão de polarização, de maneira a compreender o seu efeito, realizaram-se deposições com a aplicação de -300 V, -350 V e -400V, com o intuito de determinar o máximo de tensão possível de usar nos substratos, e sem esta (*floating mode*), uma vez que este último caso é o utilizado na empresa KLC. A finalidade destas deposições consiste, após a análise das mesmas através de caracterizações como a medição da refletividade, a contabilização do número de *pinholes* e a observação da superfície ao microscópio ótico de modo a averiguar se o revestimento se encontra ou não fissurado (abordadas de Subsecção 3.3), em seleccionar o melhor tratamento de *Plasma Etching* para este tipo de substratos. Após a realização destas deposições observou-se ao microscópio ótico que as superfícies dos substratos utilizados em duas específicas deposições se encontravam muito danificados, não tendo sido, assim, considerados na análise destas caracterizações enumeradas anteriormente. Estas deposições correspondem aos seguintes parâmetros de *Plasma Etching*: -300 V, 0,4 Pa para 150s e 300s.

Tabela 3.2. Parâmetros de *Plasma Etching* utilizados.

Tensão de Polarização	Pressão A (Pa)	Pressão B (Pa)	Tempo	Potência no alvo (<i>shutter</i> fechado)
Floating Mode	0,4	-----	150 s	400W
	0,4	-----	300 s	400W
	0,4	-----	450 s	400W
	0,4	-----	300 s	1200W
-400V	0,4	-----	300 s	400W
-350V	0,4	-----	300 s	400W
-300V	0,4	1	150 s	400W
	0,4	1	300 s	400W
	0,4	1	450 s	400W

Na etapa seguinte, executando o *Plasma Etching* escolhido e mantendo as condições base de deposição da camada de crómio (taxa de deposição de 0,74 nm/s com 1200 W), procedeu-se à otimização da espessura deste, ou seja, o objetivo consiste em obter a maior

espessura possível até o revestimento fissurar. Por conseguinte, foram, assim, produzidos revestimentos com as seguintes espessuras: 400 nm, 800 nm, 1200 nm, 1400 nm e 1600 nm.

3.3. Técnicas de caracterização

Os tratamentos por *Plasma Etching* realizados sobre as amostras (substratos poliméricos), tal como os filmes produzidos sobre estas foram alvos de caracterizações no decurso deste trabalho, por um conjunto de técnicas abordadas abaixo. Na apresentação destas técnicas são descritos os seus princípios de funcionamento, equipamentos e parâmetros usados.

3.3.1. Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

A espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (do inglês “*Fourier transform infrared spectroscopy*” - FTIR) foi a técnica utilizada para obter o espectro infravermelho de absorção das amostras. O FTIR é usado para recolher os dados espectrais em função do número de onda, neste caso, numa faixa de entre 400 e 4000 cm^{-1} . A medição é feita através de um feixe de luz infravermelho que é direcionado sobre a amostra, de forma a medir quanto desta é absorvida na ampla gama indicada, através da vibração das ligações covalentes. Esta vibração pode ser de vários modos, no entanto os mais recorrentes correspondem a elongações simétrica e assimétrica, e à vibração de deformação. Os valores de absorção são característicos da natureza das ligações químicas presentes nas amostras, ou seja, cada grupo químico funcional apresenta um determinado tipo de vibração numa gama específica de número de onda [45][46]. Esta caracterização foi realizada sobre substratos poliméricos, com e sem a aplicação de um tratamento por *Plasma Etching*, onde não ocorreu a deposição de camada de cromo. O objetivo da realização desta caracterização consiste em identificar os grupos químicos funcionais destes materiais e compreender de que forma o tratamento por *plasma etching* atua na superfície dos mesmos.

Em relação ao equipamento usado, este é constituído por um espectrómetro *Buker Alpha III*, equipado com um acessório de reflexão total atenuada (do inglês “*Attenuated total reflectance*” – ATR) com um cristal de platina/diamante, um detetor RT-DLATGS e um divisor de feixe KBr. Os dados foram obtidos através do registo do espectro que foi conduzido

com uma resolução de 4 cm^{-1} e 24 interferogramas de acumulação, sendo posteriormente analisados a partir do *software OPUS*[®] (Versão 8.5).

3.3.2. DSC e TGA

A Análise Termogravimétrica (TGA – *Thermogravimetric Analysis*) e a Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC – *Differential Scanning Calorimetry*) são utilizadas para avaliar as propriedades dos materiais relacionadas com a temperatura. O instrumento de medição TGA mede na amostra as mudanças de massa em função da temperatura, ou seja, consiste em monitorizar a perda ou o ganho de massa de uma amostra que é aquecida ou arrefecida a uma taxa constante ou que é mantida a uma temperatura constante por um determinado período de tempo. O DSC é usado para determinar as mudanças no fluxo de calor da ou para a amostra em função da temperatura, isto é, mede a quantidade de energia absorvida ou libertada durante o aquecimento ou arrefecimento desta, enquanto a temperatura é alterada de forma controlada. Sumariando, a análise por TGA permite captar as mudanças na massa nos policarbonatos, que se encontrem relacionadas com a degradação do material, em contrapartida o DSC permite detetar mudanças que ocorram ao nível da estrutura dos polímeros, como transições de fase ou pontos de fusão [47]. Assim sendo, é possível determinar propriedades físicas e químicas e transições térmicas dos materiais. Para este trabalho, o principal objetivo da realização destas caracterizações é determinar algumas características dos substratos poliméricos, mais concretamente propriedades térmicas como a temperatura de degradação ou de transição de fase, uma vez que a temperatura é um fator limitativo neste tipo de material.

Nas medições TGA, recorreu-se a um equipamento Netzsch TG 209 F1 Libra, onde se usou um fluxo de azoto de 20 mL/min, com uma rampa de aquecimento a 10 K/min de 30 °C a 600 °C. Em relação às condições definidas nas medições DSC, implementou-se um fluxo de azoto 40 mL/min, uma taxa de aquecimento de 20 K/min entre -95 °C a 300 °C. O equipamento utilizado foi o Netzsch DSC 204 F1 Phoenix. Para o tratamento de dados dos resultados obtidos usou-se ao programa *Proteus 8.0*[®].

3.3.3. Perfilometria

A perfilometria é a técnica que permite medir a espessura e as tensões residuais dos revestimentos. Neste caso, as medições foram feitas sobre substratos de silício, sendo que,

para as medições relativas às tensões, o silício tinha uma forma quadrada com 18 mm de lado.

3.3.3.1. Espessura

Relativamente à determinação da espessura, como o pedaço de silício fica com uma parte coberta por fita adesiva, a cabeça de apalpação mecânica mede a altura do degrau de um perfil realizado sobre esta amostra, calculando, assim, a espessura do filme. Consequentemente, ao saber a espessura, é possível estipular a taxa de deposição, segundo a Equação (3.1)

$$\text{Taxa de Deposição} = \frac{\text{Espessura do revestimento}}{\text{Tempo de deposição}} \text{ [nm/s]} \quad (3.1)$$

Este equipamento é da marca Mahr, modelo Perthometer S4P e a cabeça de apalpação corresponde ao modelo perthen RFHTB-50.

3.3.3.2. Tensões Residuais

Para obter as tensões residuais, a cabeça de apalpação mecânica traça um perfil sobre o silício duas vezes por cada quadrado, ou seja, é medido segundo duas direções ortogonais (x e y). De modo a nunca atingir a extremidade do silício, o perfil é traçado ao longo de somente 12 mm, e são recolhidos 3000 pontos que são usados para traçar o gráfico da curvatura para, posteriormente, realizar o cálculo do raio da curvatura. As tensões residuais são calculadas de acordo com a Equação de *Stoney* (3.2) [48]:

$$\sigma_R = \frac{E_S}{6(1-\nu_S)} \frac{t_S^2}{t_f^2} \left(\frac{1}{r_d} - \frac{1}{r_a} \right) \text{ [Pa]} \quad (3.2)$$

Sendo que E_S e ν_S correspondem ao módulo de elasticidade e ao coeficiente de *Poisson* do substrato de Si, respetivamente. Da mesma forma, t_S e t_f representam a espessura do substrato e do filme. r_d equivale ao raio da curvatura depois da deposição e r_a ao raio da curvatura antes da deposição, contudo esta última fração não foi considerada nos cálculos por aproximação a $r_a = \infty$. Nestas medições, usou-se um perfilômetro da marca *Mitutoyo*, modelo SURFTEST SJ-500.

3.3.4. Análises ao microscópio ótico

Neste trabalho recorreu-se a dois microscópios óticos para se realizarem duas análises distintas: contabilização do número de *pinholes* e a observação da superfície dos filmes das amostras poliméricas.

3.3.4.1. *Pinholes*

Para a contabilização do número de *pinholes*, utilizou-se um microscópio ótico da marca ZEISS®, com a luz a incidir por baixo do substrato com uma intensidade pré-estabelecida e com uma objetiva de 5x. O objetivo consiste em verificar se ocorre a passagem de luz por pequenos orifícios (*pinholes*), ou seja, observar se existem falhas no filme. De forma a poder contabilizar, posteriormente, o número de *pinholes* presentes em cada amostra, fotografou-se a superfície, num esquema de 3×3, correspondendo a um total de 9 fotografias, de modo a facilitar a contabilização.

3.3.4.2. Fissuração

Na outra análise microscópica, utilizou-se um microscópio Leica®, modelo DM4000 M LED, com uma objetiva de 20x e com a luz a incidir no filme. A finalidade desta caracterização é observar se o revestimento fissurou ou não.

3.3.5. Refletividade

A refletividade de uma determinada amostra, consiste em medir, após a incidência de uma luz, quanto desta é refletida na amostra. A luz total refletida é composta pela luz refletida especular e pela luz refletida difusa. A luz refletida especular consiste na luz que é refletida de superfícies brilhantes com o mesmo ângulo que a luz incidente forma entre esta e a amostra (ângulo de incidência). Por outro lado, a luz refletida difusa corresponde à luz que é refletida em todas as direções [49].

O aparelho usado para esta medição é um espectrofotómetro portátil da marca ColorEye® XTH, modelo gretagmacbeth, que possui um sistema com um feixe de luz duplo que permite fazer a medição simultânea de duas componentes: SCI (componente especular incluída - *specular component included*) e SCE (componente especular excluída - *specular component excluded*). Neste estudo apenas se vão considerar os valores obtidos para a componente SCE, isto é para a luz difusa, visto que se pretende considerar o efeito de possíveis falhas e fissuras do revestimento, ou mesmo da rugosidade deste último na

medição da refletividade da superfície. Os valores da refletividade são fornecidos em função do comprimento de onda da luz, correspondendo neste caso a uma faixa entre 360 e os 750 nm, com um incremento de 10 nm entre os pontos. Além de medir a refletividade, este aparelho permite obter as coordenadas de cor que são medidas no espaço de cor CIELab*.

3.3.6. Dureza

De modo a determinar a dureza dos filmes realizaram-se ensaios de nanoindentação. Este teste consiste em indentar o material com um indentador, neste caso, de ponta de diamante Berkovich, que possui a forma de uma pirâmide triangular pontiaguda. Um teste de nanoindentação consiste, essencialmente, na aplicação de uma carga que vai aumentando à medida que a ponta do indentador penetra na amostra, até se atingir o valor da carga máxima definida pelo operador. Esta é mantida durante um período de tempo, sendo posteriormente removida, obtendo um gráfico com a curva carga-profundidade [50]. A dureza (H) é dada pela razão entre a carga máxima ($P_{máx}$) e área de contacto do entalhe (A) (Equação (3.3)) [51].

$$H = \frac{P_{máx}}{A} \quad (3.3)$$

A dureza dos filmes foi medida em substratos de Si, tendo sido realizados vinte cinco ensaios por amostra, ou seja, vinte cinco indentações. Para este teste definiu-se uma carga máxima de 3 mN com uma taxa de carga/descarga de 0,1 mN/s. Após se atingir o valor da carga máxima, esta é aplicada durante 30 segundos.

3.3.7. Microscopia de Força Atómica

A microscopia de força atómica (AFM – *Atomic Force Microscopy*) corresponde a uma técnica que possibilita observar à escala nanométrica a topografia de uma dada amostra. O equipamento AFM é composto por uma sonda, constituída por um braço oscilante e uma ponta muito afiada na sua extremidade. O braço possui 1200 μm de comprimento, 30 μm de largura e 4 μm de espessura e oscila com uma frequência de cerca de 300KHz. A ponta tem entre 10 e 15 μm de altura e, de acordo com os fabricantes. Um microscópio de força atómica permite observar uma superfície com uma elevada resolução, permitindo medir a sua rugosidade. Durante o varrimento ao longo da superfície, a informação topográfica é obtida por deflexão do braço. De notar que, à medida a ponta se move, a deflexão do braço muda

quando se depara com diferenças de altura. Este sistema de deflexão consiste num feixe de laser que é refletido na parte de trás do braço e direcionado para um detetor sensível à posição (fotodíodo centrado). No que concerne aos modos de operação, estes consistem no modo de contacto, onde a ponta está sempre em contacto com a superfície, no modo de contacto intermitente (*tapping*) e, por fim, o modo não contacto, em que a ponta nunca toca na superfície. Neste caso, os ensaios realizaram-se sobre substratos poliméricos revestidos com uma camada de crómio e no modo tapping. O equipamento AFM utilizado é da marca Bruker, modelo Innova e ponta usada era feita de nitreto de silício. Para realizar o tratamentos de dados (análise da rugosidade das superfícies), recorreu-se ao programa informático *Gwyddion*[®].

3.3.8. Microscopia Eletrónica de Varrimento

A microscopia eletrónica de varrimento (SEM – *Scanning Electron Microscope*) permite formar imagens de um material, através da obtenção de sinais resultante da interação um feixe de eletrões que varre a superfície das amostras. Importa destacar os eletrões secundários e os retrodifundidos, em que no primeiro caso estes são usados para obter informação sobre a morfologia das amostras, em que o sinal gerado resulta da interação entre o feixe de eletrões com os átomos na superfícies ou próximos desta, permitindo produzir imagens de elevada resolução e aparência tridimensional. Em relação aos eletrões retrodifundidos, a imagem fornecida por estes permite identificar partículas, assim como determinar a composição química e a localização destas [30][51].

Para este trabalho, a análise por SEM foi realizada para obter imagens da morfologia das amostras. Posto isto, utilizou-se um microscópio eletrónico de varrimento da marca *Hitachi*[®], modelo Su3800, com uma voltagem de aceleração do feixe de eletrões de 15 kV, onde se observou a secção transversal dos filmes de crómio depositados sobre silício.

3.3.9. Ângulo de contacto

A medição do ângulo de contacto permite determinar a molhabilidade de uma superfície, ou seja, a capacidade de um líquido a molhar, ou não. O ângulo de contacto é definido como ângulo entre a tangente à interface líquido-vapor e a interface tangente à superfície sólida, na linha de contacto das três fases (sólida, líquida e gasosa – vapor) (Anexo B) [45][52].

A capacidade de molhabilidade de uma superfície depende da sua composição química, rugosidade e existência de contaminação, que por conseguinte influencia o ângulo de contacto desta [45][53]. De notar que o caso o ângulo de contacto seja medido com água, se este for menor que 90°, a superfície é considerada hidrofílica. No entanto, se este ângulo for superior a 90°, a superfície sólida passa a ser considerada hidrofóbica [45][53].

Esta caracterização foi realizada com o intuito de posteriormente se calcular a energia de superfície dos substratos PCB e PCW, que foram submetidos apenas ao tratamento *plasma etching* (sem deposição de Cr), tendo sido usado um equipamento de ângulo de contacto OCA20 (*Dataphysics Instruments GmbH*, Alemanha). Assim sendo, utilizaram-se três gotas de água destilada e de formamida (PA 99 %), em que o volume da gota foi mantido < 10 µl, para evitar possíveis interferências do peso da gota nas medições do ângulo de contacto. Os resultados obtidos foram tratados de acordo com o método Owens-WendtRabel-Kaelble (OWRK). A energia de superfície dos provetes (γ_s) é determinada pela soma das suas componentes polar (γ_s^p) e dispersiva (γ_s^d) (Equação (3.4)). Por outro lado, estas componentes são calculadas a partir do ângulo de contacto estático (θ) e das componentes polar (γ_L^p) e dispersa (γ_L^d) dos líquidos (Equação (3.5)) [45][54][55][56].

$$\gamma_s = \gamma_s^p + \gamma_s^d \quad (3.4)$$

$$\gamma_L(1 + \cos\theta) = 2(\sqrt{\gamma_L^p\gamma_s^p} + \sqrt{\gamma_L^d\gamma_s^d}) \quad (3.5)$$

3.3.10. Adesão

A adesão dos revestimentos aos substratos é uma característica física importante para avaliar o desempenho e a fiabilidade dos componentes revestidos. Existem diversas técnicas que permitem averiguar a aderência do revestimento-substrato: o teste de fita (*Tape-test*), teste de indentação, teste de risco, fragmentação a laser, etc [57].

Neste trabalho a adesão dos revestimentos aos substratos poliméricos foi testada através do teste da fita (*Tape-test*), de acordo com a norma ISO 2409. Seguindo a norma, para se proceder a realização deste teste efetuaram-se dois conjuntos de seis cortes, perpendiculares entre si, com espaçamento de 2 mm entre os mesmos, formando uma grelha. Após este passo, foi aplicada sobre o corte transversal uma fita padronizada (*Tesa*[®] 4657) durante cinco minutos, sendo de seguida retirada com força constante e num ângulo que se aproxime o mais possível de 60°. Depois de terminado este procedimento procede-se à

inspeção da área de corte e à classificação dos resultados do teste (Anexo C). Segundo o descrito na norma, de acordo com a quantidade de revestimento removido, mais concretamente o número de quadrados removidos, é atribuído uma classificação de zero a cinco como um indicativo se este está ou não a aderir adequadamente ao substrato. A classificação de zero corresponde a um revestimento com adesão perfeita onde as bordas dos cortes são completamente lisas e nenhum dos quadrados da grelha se desprende, enquanto a classificação de cinco equivale a um revestimento que descascou ao longo das bordas dos cortes em grandes tiras e/ou quadrados que se desprenderam parcial ou totalmente numa proporção superior a 65% da área testada [58].

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo tem como objetivo apresentar os resultados obtidos e uma discussão dos mesmos, através de comparações entre tratamentos de *Plasma Etching* e revestimentos, salientando a evolução e as melhorias alcançadas no decurso do trabalho desenvolvido. Este capítulo encontra-se dividido, essencialmente, em três partes: i) caracterização dos substratos poliméricos, ii) seleção do tratamento por *Plasma Etching* e iii) a otimização da espessura dos revestimentos de crómio.

4.1. Características dos Polímeros

A realização de um estudo prévio dos substratos permite obter conhecimento acerca das suas propriedades físicas e térmicas, como as temperaturas de degradação ou de transição de fase, assim como da sua estrutura. Estas caracterizações são de especial relevância para as próximas etapas de trabalho desta dissertação, principalmente quando se proceder ao estudo do *Plasma Etching* de modo a comparar as modificações que ocorrem na superfície dos polímeros.

4.1.1. Caracterizações Térmicas (DSC e TGA)

Os diagramas TGA representam as curvas de decomposição térmica sob purga de azoto do PCB e do PCW, através da Figura 4.1 a) e b), respetivamente. O PCB começa a degradar-se, aproximadamente, a partir dos 459,4 °C, enquanto o PCW não apresenta qualquer perda de massa até a temperatura exceder os 468,3 °C. Estas temperaturas são próximas do reportado na literatura para a temperatura de degradação [59].

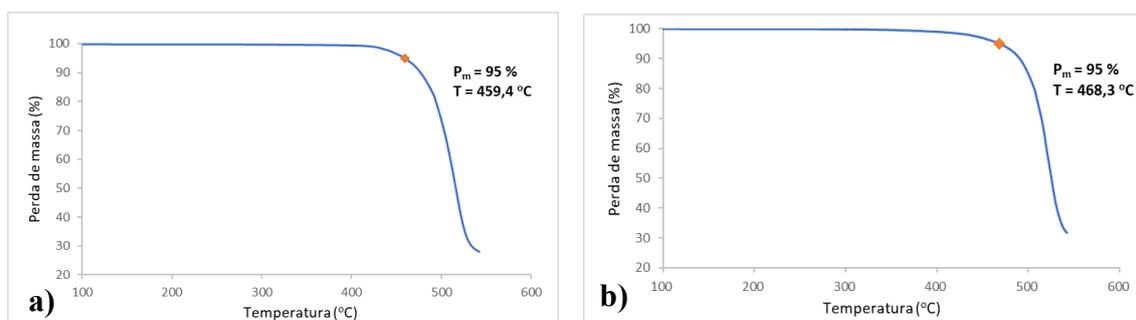


Figura 4.1. Curva TGA: a) PCB. b) PCW (P_m – perda de massa; T – temperatura).

Os dados obtidos por DSC permitem obter a temperatura de transição vítrea dos substratos PCB e PCW. A temperatura de transição vítrea, T_g , de um polímero amorfo ou semicristalino define o comportamento das propriedades mecânicas e físicas dependentes da temperatura, ou seja, ao atingir-se esta temperatura as regiões amorfas transitam de um estado rígido para um estado mais flexível e dúctil. Quando a temperatura está abaixo da T_g , as cadeias moleculares dos materiais amorfos não apresentam mobilidade. Por outro lado, acima da T_g , devido ao aumento da temperatura, a quantidade de energia fornecida ao material permite que estas cadeias adquiram mobilidade, exibindo um comportamento “emborrachado” [60][61]. De acordo com os gráficos da Figura 4.2, a temperatura de transição vítrea do PCB corresponde a 163,8 °C e do PCW a 142,1 °C. Esta análise permite concluir quais as temperaturas máximas possíveis de atingir na câmara de deposição antes de provocar alterações na estrutura molecular os polímeros.

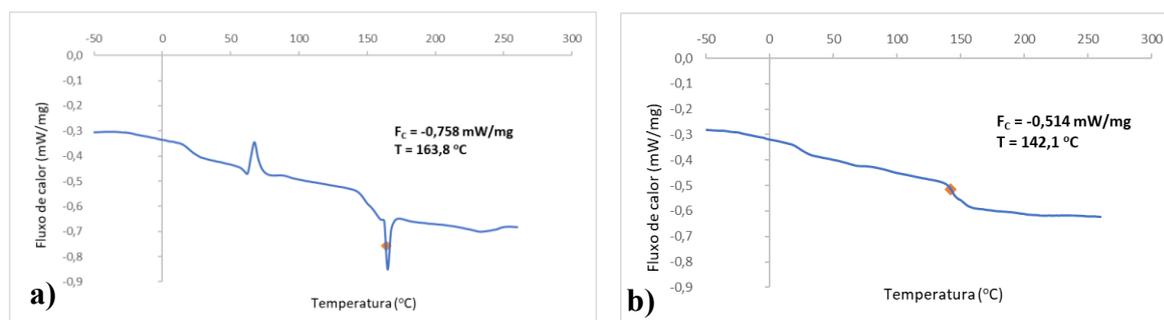


Figura 4.2. Curva DSC: a) PCB. b) PCW (F_c – fluxo de calor; T – temperatura).

4.1.2. FTIR

A espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi utilizada para obter o espectro infravermelho de absorção das amostras. Os dados espectrais (absorção) estão em função do número de onda, sendo que os valores de absorção são característicos da natureza das ligações químicas presentes nas amostras (Figura 4.3 b)). Esta técnica foi realizada sobre os dois substratos de policarbonato (PCB e PCW) fornecidos pela empresa, tendo esta análise sido realizada para identificar os grupos químicos funcionais dos polímeros. Ao compará-los, comprovou-se que as curvas dos gráficos dos dois substratos eram praticamente coincidentes, como se observa na Figura 4.3 a). Posto isto, a análise pode ser realizada para ambos, uma vez que vão apresentar as mesmas ligações químicas na mesma gama.

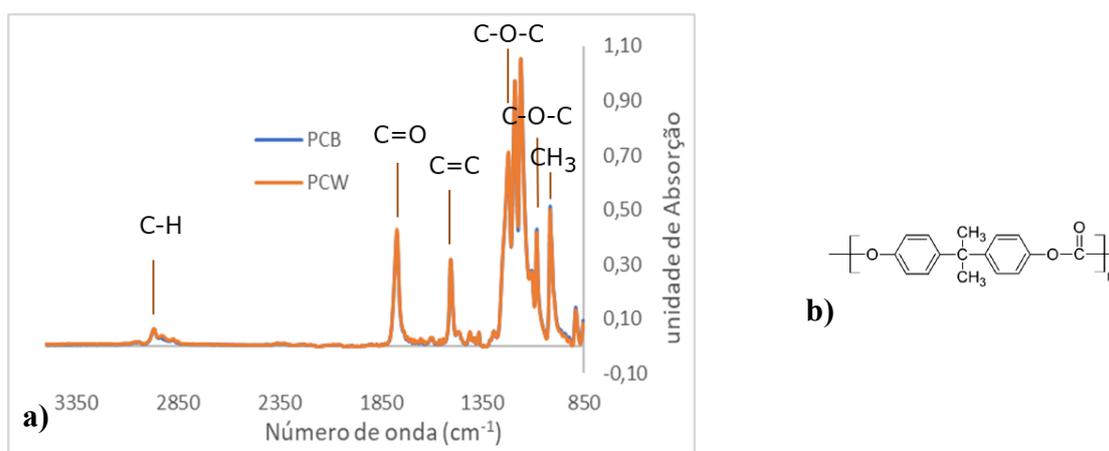


Figura 4.3. a) Comparação do espectro FTIR dos polímeros. **b)** Estrutura química do policarbonato (Adaptado de [62]).

De acordo com o reportado na literatura, os principais picos são originados pelas seguintes vibrações: em torno dos 2967 cm^{-1} ocorrem deformações do anel aromático C-H, perto dos 1770 cm^{-1} deformações do grupo carbonato C=O, para cerca de 1504 cm^{-1} verificam-se as vibrações das ligações C=C, na gama entre os 1218 cm^{-1} e dos 1186 cm^{-1} deformações assimétricas do grupo carbonato O-C-O, a 1079 cm^{-1} vibrações CH₃ e para cerca de 1013 cm^{-1} deformações simétricas do grupo O-C-O [62].

4.2. Seleção do tratamento de limpeza (*Plasma Etching*)

Numa segunda etapa procedeu-se ao estudo do efeito dos diferentes tratamentos por *Plasma Etching* com o intuito de selecionar, após a análise dos resultados das caracterizações efetuadas, um *Plasma Etching* que garanta boa adesão do revestimento ao substrato e um aspeto cromado.

4.2.1. Técnicas de caracterização

4.2.1.1. FTIR

A fim de comparar com os resultados obtidos na Subsecção 4.1.2, onde os substratos não foram submetidos a qualquer tipo de tratamento de *Plasma Etching*, realizaram-se ensaios na câmara de deposição para os diferentes tratamentos de *Plasma Etching* estipulados, mas sem se efetuar a deposição da camada de Cr. Estes ensaios foram executados com a finalidade de se poder voltar a realizar a análise por FTIR, de modo a

compreender se estes tratamentos provocavam ou não alterações nas ligações químicas dos polímeros, ou seja, se ocorreria a quebra ou a formação dos grupos químicos funcionais.

Com o intuito de facilitar a análise destes resultados, dividiram-se as condições estabelecidas para os vários *Plasma Etching*, para cada substrato, em quatro grupos: o primeiro para quando se utilizou uma polarização de -300 V e uma pressão de 0,4 Pa, variando apenas o tempo (150s, 300s e 450s) (Figura 4.4); no segundo, em relação ao primeiro, apenas se altera a pressão para 1 Pa (Figura 4.5); no terceiro a comparação é feita com o modo *Floating Mode* (sem polarização), a uma pressão de 0,4 Pa para os três períodos usados e para quando se usou uma potência de 1200 W (Figura 4.6); no último estão inseridos os resultados obtidos quando se usou uma polarização de -350 V e de -400 V para uma pressão de 0,4 Pa, durante cinco minutos (300s) (Figura 4.7). Em todos os gráficos os parâmetros de *Plasma Etching* utilizados são comparados com os resultados dos substratos PCB e PCW.

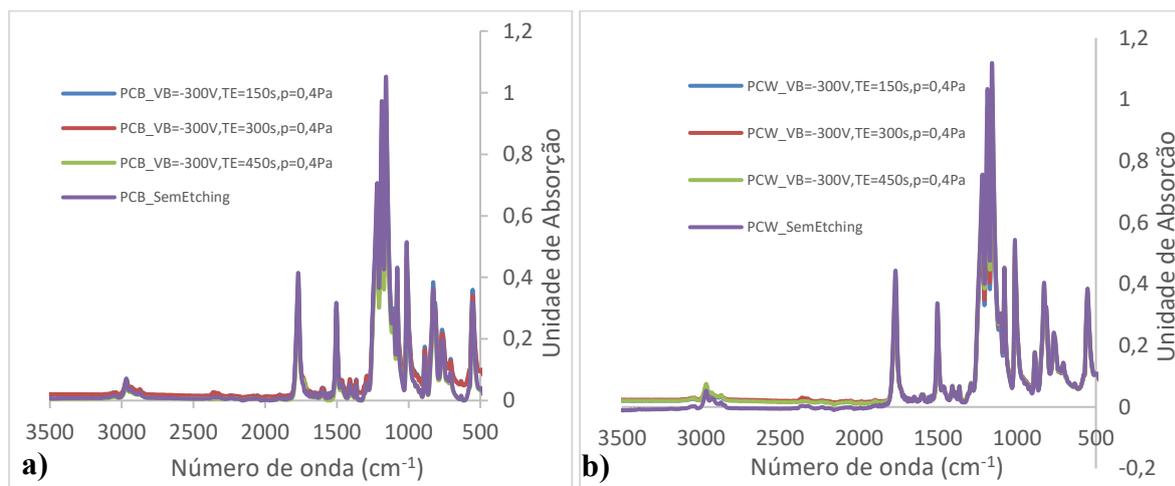


Figura 4.4. Espectro FTIR com polarização de -300 V a 0,4 Pa (VB – tensão de polarização, TE – tempo de Plasma Etching, p – pressão) a) PCB. b) PCW.

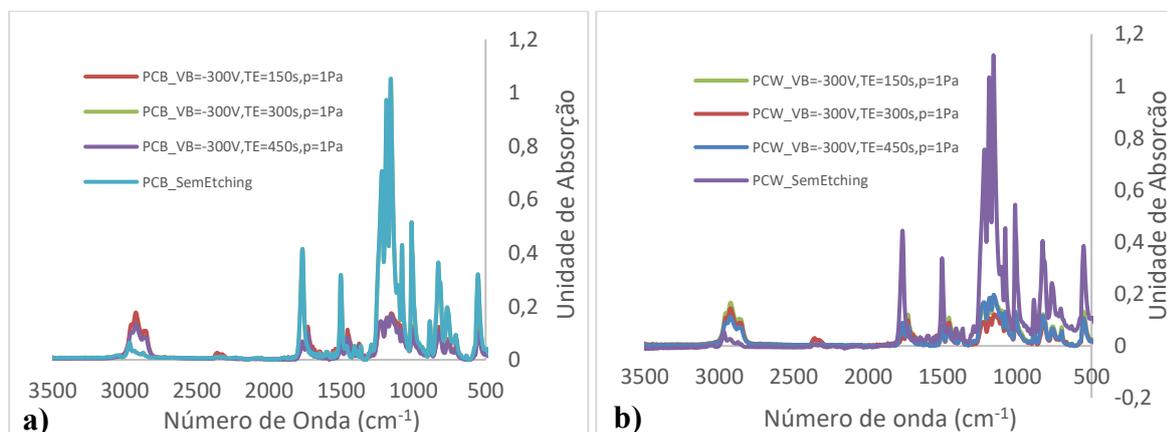


Figura 4.5. Espectro FTIR com polarização de -300 V a 1 Pa (VB – tensão de polarização, TE – tempo de Plasma Etching, p – pressão) **a)** PCB. **b)** PCW.

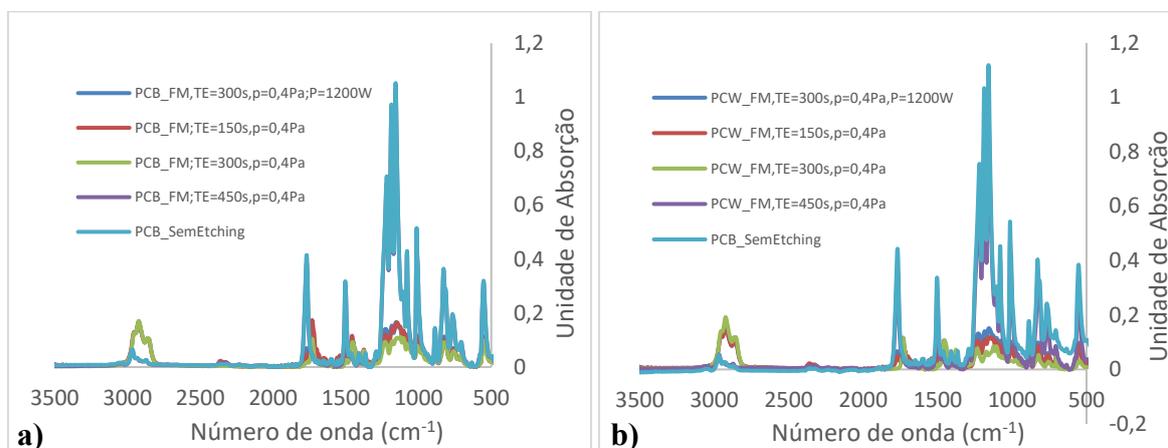


Figura 4.6. Espectro FTIR no *floating mode* a 0,4 Pa (FM – *floating mode*, TE – tempo de Plasma Etching, p – pressão, P - potência) **a)** PCB. **b)** PCW.

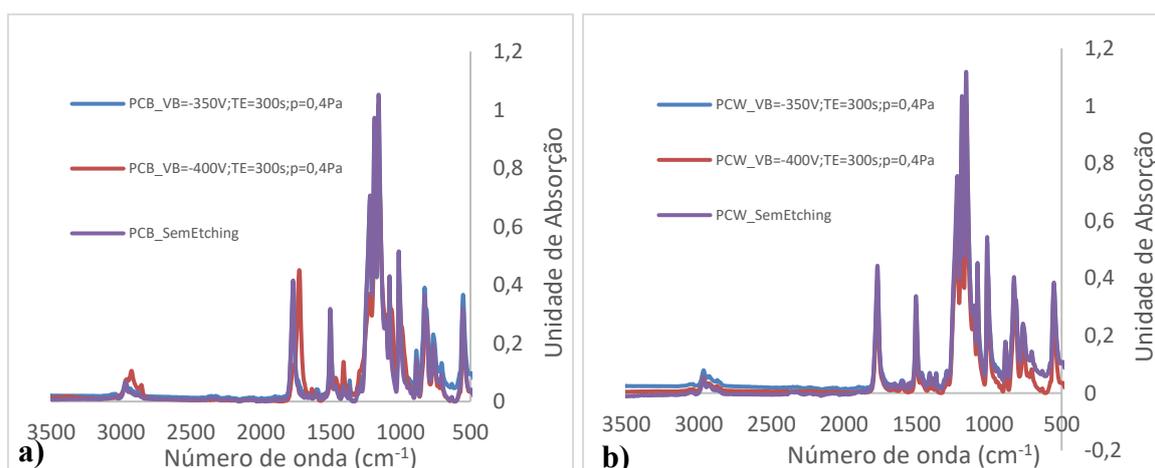


Figura 4.7. Espectro FTIR com polarização de -350 V e -400 V a 0,4 Pa (VB – tensão de polarização, TE – tempo de Plasma Etching, p – pressão) **a)** PCB. **b)** PCW.

O comportamento de ambos os substratos (PCB e PCW) é idêntico para os mesmos parâmetros, logo as conclusões a retirar serão as mesmas. Posto isto, para cada gráfico, verifica-se que as curvas correspondentes aos parâmetros de *Plasma Etching* variados são idênticas à curva em que não se realizou nenhum pré-tratamento, cuja diferença reside apenas na intensidade dos picos destas, sendo mais notório nuns casos do que noutros. As diferenças mais acentuadas correspondem aos ensaios em que se usou uma polarização de -300 V com uma pressão de 1 Pa e o modo *Floating Mode*. Uma vez que os picos correspondentes às ligações químicas dos polímeros se encontram na mesma gama do espectro infravermelho nos gráficos para todas as curvas, não se pode comprovar que os

tratamentos de *Plasma Etching* realizados tenham provocado alterações nas ligações químicas dos substratos poliméricos.

4.2.1.2. Ângulo de Contacto e Energia de Superfície

Como abordado anteriormente, os tratamentos de *Plasma Etching* possibilitam a modificação da natureza química e física das superfícies, tendo assim a capacidade de alterar propriedades como a molhabilidade e, conseqüentemente, a energia de superfície dos substratos, com o intuito de controlar a adesão dos revestimentos [63].

Tal como referido anteriormente (Subsecção 3.3.9), foram utilizados dois líquidos para medir o ângulo de contacto das superfícies. A Tabela 4.1 apresenta os valores médios dos ângulos de contacto da superfície com água destilada e formamida para os substratos PCB e PCW. Estas medições foram feitas sobre substratos sujeitos a diferentes tratamentos de *Plasma Etching* (sem a deposição do revestimento de Cr), cujas condições se encontram resumidas nas tabelas, e para os policarbonatos sem nenhum tratamento. Quando comparado com os resultados da água, uma vez que os ângulos obtidos são superiores a 90°, as superfícies apresentam um comportamento hidrofóbico.

Tabela 4.1. Valores médios dos ângulos de contactos determinados nas superfícies das amostras: a) PCB. b) PCW.

	PCB	Ângulo de Contacto	
	Parâmetros Plasma Etching	Água	Formamida
a)	-300V; 300s; 0,4Pa; 400W	103,2°±1,7	81,7°±0,4
	-300V; 150s; 1Pa; 400W	97,3°±2,6	76°±1,7
	FM; 300s; 0,4Pa; 400W	99,7°±0,5	78,8°±2,9
	-400V; 300s; 0,4Pa; 400W	105,1°±1,3	80,5°±1,7
	Sem Etching	92,8°±0,5	74,6°±4,4

	PCW	Ângulo de Contacto	
	Parâmetros Plasma Etching	Água	Formamida
b)	-300V; 300s; 0,4Pa; 400W	94,5°±0,7	80,9°±0,2
	-300V; 150s; 1Pa; 400W	91°±6,9	71,8°±5,1
	FM; 300s; 0,4Pa; 400W	96,1°±4,1	82,1°±2,9
	-400V; 300s; 0,4Pa; 400W	91,7°±8,8	78,2°±4,1
	Sem Etching	99,8°±3,6	72,8°±1,6

De modo a compreender quais as diferenças na energia de superfície dos substratos PCB e PCW que os tratamentos de plasma podem provocar, esta foi calculada através da soma das suas componentes polar e dispersiva. Para se efetuar estes cálculos é necessário conhecer os valores de tensão superficial dos líquidos (γ_L) e respetivas componentes polar (γ_L^p) e dispersiva (γ_L^d), resumidas na Tabela 4.2 [45].

Tabela 4.2. Tensão superficial dos líquidos utilizados no cálculo dos ângulos de contacto.

Material:	γ_L (mj. m ⁻²)	γ_L^p (mj. m ⁻²)	γ_L^d (mj. m ⁻²)
Água destilada	72,8	51,0	21,8
Formamida	58,2	18,7	39,5

Tabela 4.3. Energia de superfície de cada deposição e respetivas componentes polar e dispersiva.

Parâmetros Plasma Etching	Substratos	γ_s (mj. m ⁻²)	γ_s^p (mj. m ⁻²)	γ_s^d (mj. m ⁻²)
Sem Plasma Etching	PCB	24,5	3,4	21,1
	PCW	31,8	0,3	31,5
-300V; 300s; 0,4Pa; 400W	PCB	22,9	0,7	22,2
	PCW	19,7	4,7	15,0
-300V; 150s; 1Pa; 400W	PCB	25,5	1,6	23,9
	PCW	26,4	3,5	22,7
FM; 300s; 0,4Pa; 400W	PCB	23,9	1,3	22,6
	PCW	19,1	4,1	15,1
-400V; 300s; 0,4Pa; 400W	PCB	26,1	0,2	25,9
	PCW	21,2	5,6	15,6

Tal como se observa na Tabela 4.3, os valores da componente polar são muito inferiores à componente dispersiva. Em relação ao cálculo da energia de superfície, constata-se que, no geral, para os parâmetros de *Plasma Etching* selecionados para esta análise, este tipo de tratamentos provocou a diminuição da energia de superfície dos substratos poliméricos, sendo que se registaram diferenças mais acentuadas no PCW, uma vez que este polímero também apresenta maior energia de superfície que o PCB. No entanto, registaram-se duas exceções para o PCB em que a energia de superfície aumentou, correspondendo aos seguintes parâmetros de *Plasma Etching*: -300 V; 150s; 1 Pa; 400 W e -400 V; 300s; 0,4 Pa; 400 W.

4.2.1.3. Refletividade

A refletividade foi uma das caracterizações realizadas na seleção do tratamento por *Plasma Etching*. Com a amostra encostada ao aparelho de medição, um feixe de luz incide sobre a amostra, de modo a determinar quanto desta é refletida. Tal como referido anteriormente na Subsecção 3.3.5, a luz refletida é composta pela componente especular e componente difusa. A componente especular mede a luz que é refletida com o mesmo ângulo de incidência, enquanto a componente difusa mede a luz refletida em todas as direções (Figura 4.8).

Uma vez que se realizaram tratamentos de *Plasma Etching* sobre os substratos, a rugosidade inicial destes pode ter sido alterada, afetando também o crescimento do filme que se deposita posteriormente sobre os polímeros. De acordo com o retratado na literatura, além

da rugosidade reduzir o brilho, pode também alterar a refletividade difusa de uma superfície [64], como demonstrado na Figura 4.8. Cada raio incidente segue a sua lei da reflexão, logo um revestimento com maior rugosidade pode implicar que, ao medir-se a refletividade, existam mais raios incidentes que sejam refletidos com uma orientação diferente. Outros fatores como a presença de fissuras no filme ou falhas deste podem também influenciar esta medição.

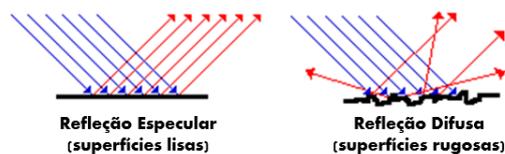
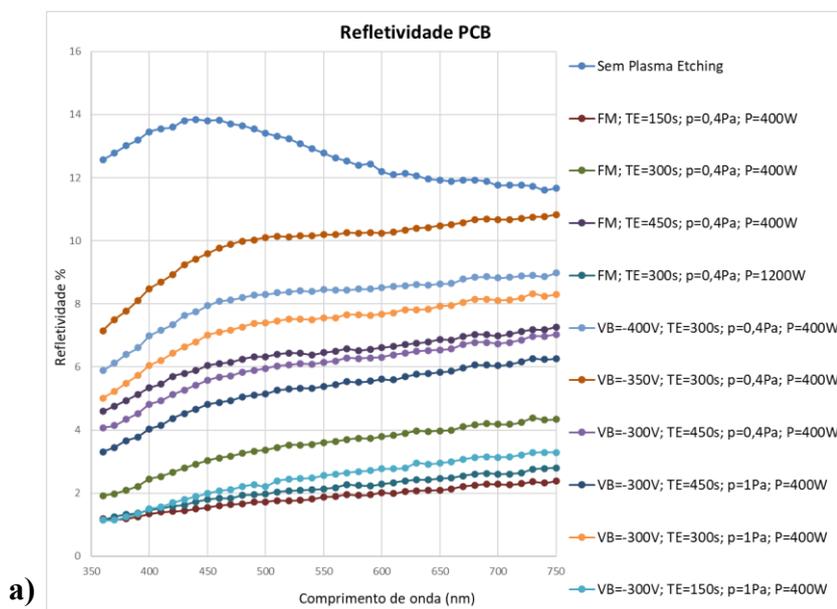


Figura 4.8. Imagem ilustrativa da reflexão especular e difusa numa superfície lisa e rugosa, respetivamente. Adaptado de [65].

Tendo estes aspetos em consideração, para esta caracterização, os gráficos representados nas Figura 4.9 foram construídos com base nos valores obtidos para a componente de luz difusa. O objetivo é, assim, averiguar o efeito dos diferentes tratamentos de plasma, sendo que quanto menores forem os valores da refletividade medidos para a componente difusa mais uniformes serão os filmes e menos defeitos terão.



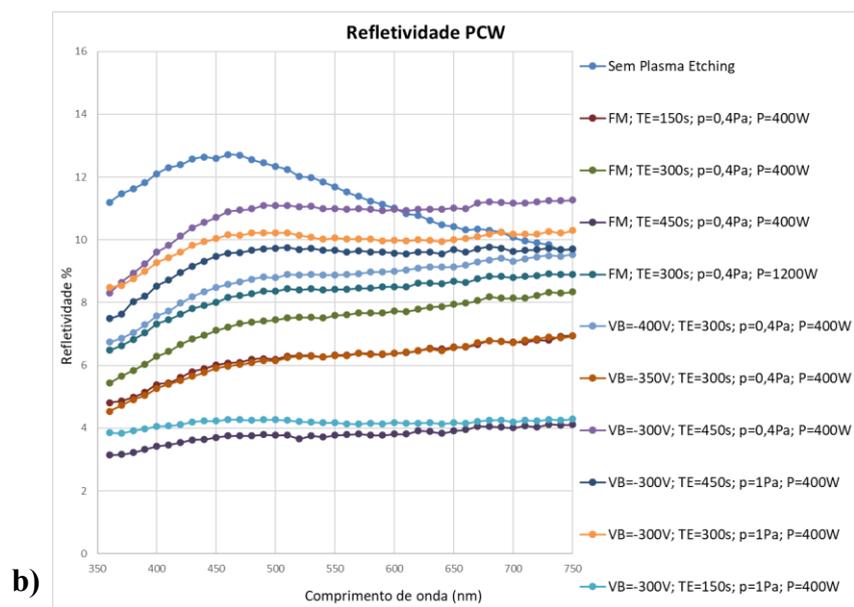


Figura 4.9. Gráficos correspondentes à medição da refletividade para as várias condições de *etching* a) PCB. b) PCW.

Após a obtenção dos dados construiu-se a Tabela 4.4 para se classificarem estes resultados, de modo a auxiliar na sua análise. Para isso, conferiram-se classificações de A a D, correspondendo aos melhores resultados e aos piores, respetivamente. A classificação de A era atribuída para valores de refletividade medidos até os 4%, B entre 4% e valores da ordem dos 8%, C para quando a refletividade medida atingia valores entre 8% e 12%, e por fim D para valores superiores a 12%. Segundo as classificações da tabela, é possível concluir que o pior resultado coincide com a deposição sem tratamento de *Plasma Etching* em ambos os substratos. Por outro lado, registou-se a melhor classificação (A) no modo *Floating Mode* para o PCB no caso em que o *Plasma Etching* atuou durante 150s e 300s e quando se usou uma potência de 1200 W, enquanto que para o PCW esta classificação registou-se para um tempo de tratamento de 450s, indicando que o aumento de tempo possa ter tido um efeito positivo. A utilização da polarização de -400 V e -350 V piorou os resultados, principalmente do PCB e, apesar da redução da polarização para -300 V os ter melhorado para o PCB, tendo sido atribuído no geral a classificação de B, no caso do PCW no geral piorou. Apenas se voltou a registar a classificação A para -300 V com uma pressão de 1 Pa e 150s de atuação do plasma, nos dois substratos. Importa notar que a presença de defeitos e de riscos na superfície dos polímeros pode influenciar as medições e os resultados obtidos.

Tabela 4.4. Classificação dos resultados obtidos para a refletividade.

Nº	P A R Â M E T R O S D E E T C H I N G	Tensão de Polarização (V)	Tempo	Pressão (Pa)	Potência no alvo (shutter fechado) (W)	Refletividade (PCB)	Refletividade (PCW)	
1		Sem etching					D	D
2		FM	150s	0,4	400	A	B	
3		FM	300s	0,4	400	A	B	
4		FM	450s	0,4	400	B	A	
5		FM	300s	0,4	1200	A	C	
6		-400	300s	0,4	400	C	C	
7		-350	300s	0,4	400	C	B	
8		-300	450s	0,4	400	B	C	
9		-300	450s	1	400	B	C	
10		-300	300s	1	400	B	C	
11	-300	150s	1	400	A	A		

4.2.1.4. Pinholes

Os substratos poliméricos são submetidos a um pré-tratamento de limpeza por ataque iónico (*Plasma Etching*). Consequentemente, este pode ativar quimicamente a superfície, com o propósito de melhorar a adesão do filme ao substrato. Estas alterações, bem como defeitos superficiais, afetam o crescimento dos filmes, logo o filme pode não ser depositado de forma homogénea. Assim sendo, ocorre a formação de defeitos associados ao crescimento do filme fino, como por exemplo, *pinholes*, poros e outras discontinuidades dos revestimentos [66]. De facto, fatores que podem estar associados à formação de *pinholes* estão relacionados com a presença de partículas, como poeiras, na superfície do substrato, ou com a realização de uma limpeza deficiente dos mesmos, ou ainda com o manuseio inadequado antes e após a deposição que pode gerar o aparecimento de defeitos e arranhões [66][67].

As amostras após a deposição são analisadas ao microscópio ótico com a luz a incidir por baixo destas, de modo a observar se a luz atravessa o revestimento através de *pinholes* ou de outros defeitos. O objetivo é contabilizar o número de *pinholes*, a partir das fotografias obtidas da superfície ao microscópio, e compreender a diferença entre a realização ou não do pré-tratamento (*Plasma Etching*), assim como comparar os diferentes tratamentos (Anexo D). Uma vez que esta caracterização se baseia em observar a luz que atravessa a amostra, apenas pode ser feita no substrato PCB.

A Figura 4.10 representa a superfície de um revestimento de Cr sem a aplicação de *Plasma Etching* e com a realização de um determinado tratamento por *Plasma Etching* (-300V, 1 Pa, 150s, 400W), respetivamente, onde é possível observar uma diferença notória entre as duas deposições em relação ao número de *pinholes*. A Tabela 4.5 demonstra o número de *pinholes* contabilizados para os diferentes tratamentos de plasma. De modo a facilitar a compreensão dos resultados, atribuiu-se, novamente, uma classificação a cada deposição de A a D, onde A corresponde aos melhores resultados e D aos piores. Os *pinholes* dividiam-se em pequenos e grandes e, consoante o número correspondente, era atribuída uma classificação à deposição. Assim sendo, classificava-se com A se o filme tivesse entre zero e trinta dos pequenos e menos de dez dos grandes, com B se o número correspondente aos pequenos estivesse entre trinta e um e cinquenta e o dos grandes entre onze e vinte, com C se o número de *pinholes* pequenos fosse entre cinquenta e um e noventa e os grandes mais de vinte, e por fim, com D se o filme possuisse mais de noventa *pinholes* pequenos. Posto isto, verificou-se que a deposição sem *Plasma Etching* apresenta uma classificação D, como era expectável, e que os melhores resultados ocorreram quando se utilizaram os seguintes parâmetros de *Plasma Etching*: o modo *Floating Mode* com 1200 W e com polarização do substrato de -350 V e de -300 V, com uma pressão mais elevada de 1 Pa para 150s e 450s, neste último caso.

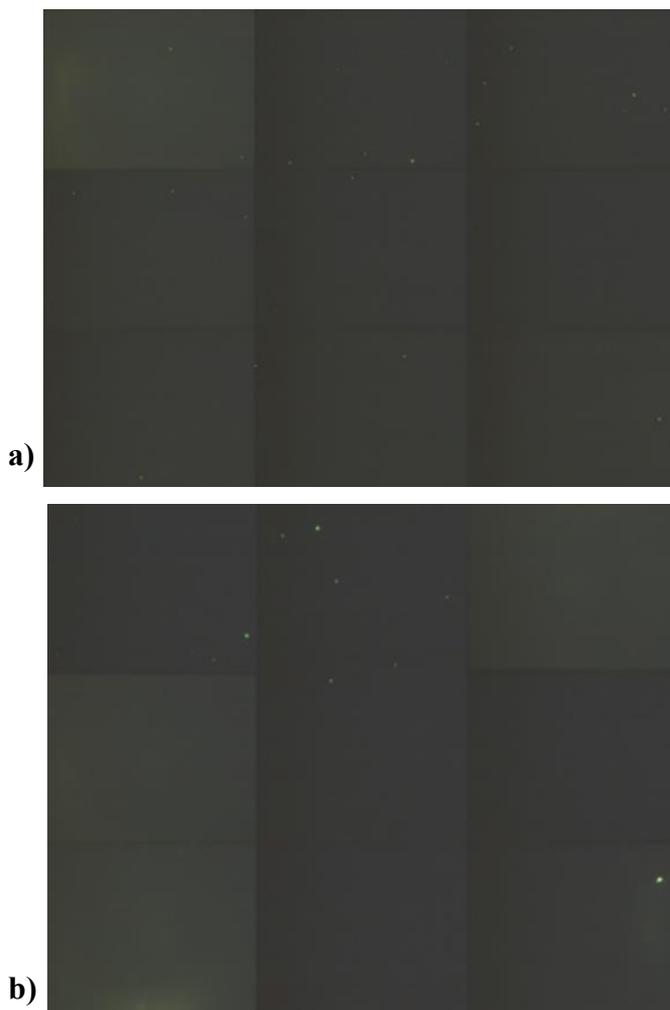


Figura 4.10. Imagem microscópica do revestimento do PCB iluminado por baixo: **a)** Sem *Plasma Etching*. **b)** Com *Plasma Etching* (-300V, 1 Pa, 150s, 400W).

Tabela 4.5. Classificação dos resultados do número de *pinholes* no PCB.

Nº	P A R Â M E T R O S	Tensão de polarização (V)	Tempo	Pressão (Pa)	Potência no alvo (shutter fechado) (W)	Pinholes (PCB)		
						Pequenos	Grandes	Classificação
1	D E T C H I N G	Sem etching				107	10	D
2		FM	150s	0,4	400	38	3	B
3		FM	300s	0,4	400	77	9	C
4		FM	450s	0,4	400	61	4	C
5		FM	300s	0,4	1200	3	4	A
6		-400	300s	0,4	400	39	4	B
7		-350	300s	0,4	400	9	3	A
8		-300	450s	0,4	400	42	4	C
9		-300	450s	1	400	15	1	A
10		-300	300s	1	400	38	5	B
11		-300	150s	1	400	13	2	A

4.2.1.5. Fissuração

A observação da superfície do revestimento ao microscópio ótico é uma das caracterizações mais relevantes na seleção do tratamento de *Plasma Etching* a aplicar. No microscópio, a luz incidia sobre a superfície e usou-se uma objetiva de 20x. O objetivo desta análise consiste em verificar se os revestimentos se encontravam fissurados ou não.

Na primeira deposição não se realizou nenhum tratamento por *Plasma Etching* aos substratos poliméricos. Apenas se procedeu à deposição do Cr, sendo facilmente perceptível que estes se encontram completamente fissurados (Figura 4.11). Apesar dos eventuais riscos visíveis ao microscópio pertencentes aos próprios substratos, os filmes depositados nas amostras em que se procedeu a este tipo de tratamentos, como pretendido, não apresentam fissuras. No entanto, ocorreu uma exceção para o substrato PCW em que se observa a superfície do filme fissurada. O revestimento fissurou quando os parâmetros impostos para o *Plasma Etching* correspondiam a uma potência de 400 W, com uma pressão de 1 Pa, polarização de -300 V e durante 450s (Figura 4.12). As fissuras presentes no PCW para estas condições podem dever-se ao excesso de tempo de tratamento. Embora tenha ocorrido esta exceção, é notória a diferença nas superfícies quando se executa um tratamento por *Plasma Etching* (Anexo E), independentemente das condições, quando comparado com a deposição em que apenas se depositou crómio, como se verifica na Figura 4.13 a) e b), demonstrando o efeito da sua aplicabilidade no que concerne à análise deste fator (fissuração) na superfície dos revestimentos.

Devido à presença de alguma sujidade, impurezas e riscos em algumas amostras, não é possível confirmar com precisão a influência do tempo, da pressão e o efeito da polarização ao se observarem estas superfícies ao microscópio, tendo sido apenas detetado se os revestimentos tinham fissurado ou não.

Estes resultados são associáveis aos obtidos na medição da refletividade (Subsecção 4.2.1.3), uma vez que uma superfície fissurada tem valores mais altos de refletividade. De modo idêntico, um revestimento fissurado apresenta, por norma, uma superfície menos brilhante.

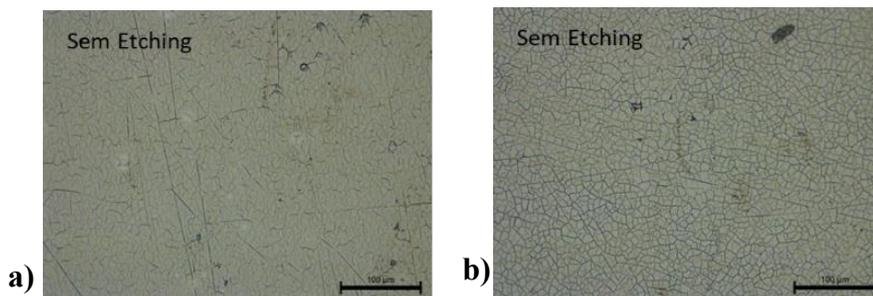


Figura 4.11. Imagem microscópica da superfície sem tratamento de *Plasma Etching*: a) PCB. B) PCW.

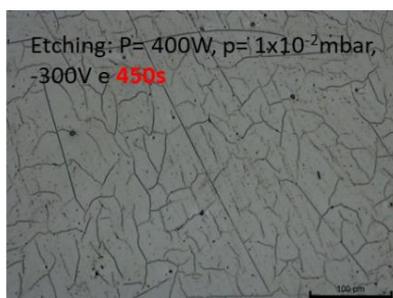


Figura 4.12. Imagem microscópica da superfície fissurada com tratamento de *Plasma Etching* (P – Potência; p – pressão): PCW.

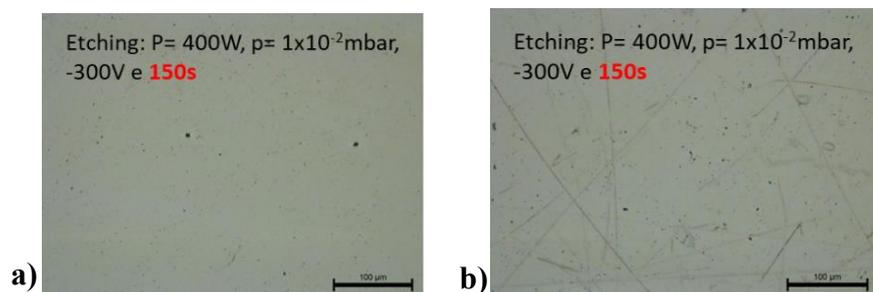


Figura 4.13. Imagem microscópica da superfície com tratamento de *Plasma Etching* (P – Potência; p – pressão): a) PCB. B) PCW.

4.2.2. Seleção do *Plasma Etching*

Antes de se proceder à seleção do tratamento de *Plasma Etching*, importa referir que a análise de FTIR, tal como o cálculo de energia de superfície, foram efetuados sobre os substratos poliméricos onde apenas se realizou tratamentos de *Plasma Etching* sem a deposição da camada de crómio. O propósito destas caracterizações consistia, essencialmente, em verificar se a superfície do PCW e do PCB sofria alterações. Assim sendo, concluiu-se que não é possível afirmar que este tipo de tratamento tenha provocado alterações nas ligações químicas dos substratos. Em relação à energia de superfície, apesar de os valores obtidos demonstrarem que existem diferenças com a realização deste tipo de tratamento de limpeza, estas são muito reduzidas para permitir retirar conclusões acerca de

influência deste fator na adesão dos revestimentos aos substratos. Desta forma, a seleção do *Plasma Etching* é realizada com base na caracterizações executadas sobre as amostras em que se realizaram tratamentos e a deposição de crómio.

Tal como referido na Subsecção 3.2.2, realizaram-se diversos tratamentos de *Plasma Etching*, onde se alteraram diversos parâmetros (polarização do substrato, pressão, tempo) de forma a estudar se a realização destes tratamentos alterava a superfície das amostras com o objetivo de averiguar se melhorava a adesão dos revestimentos aos substratos. A medição da refletividade, a contabilização do número de *pinholes*, e a observação da superfície do revestimento para constatar se os mesmos se encontravam fissurados ou não, foram caracterizações executadas sobre amostras submetidas ao tratamento de *Plasma Etching* e com deposição da camada de crómio. Estas caracterizações foram contabilizadas e classificadas de forma a facilitar o processo de seleção dos parâmetros de *Plasma Etching* a implementar, cujo principal objetivo consiste em optar pelas melhores condições, que sejam coincidentes para ambos os substratos.

A Tabela 4.6 corresponde a um quadro resumo com os parâmetros de *Plasma Etching* utilizados e a sua respetiva classificação, sendo que D corresponde aos piores resultados e A aos melhores, tal como abordado nas Subsecções 4.2.1.3 e 4.2.1.4 para a refletividade e os *pinholes*, respetivamente, e S a revestimento fissurado e N a não fissurado. Antes de se proceder à análise dos resultados obtidos nas diferentes deposições em que se aplicou um tratamento de plasma, importa referir que os piores resultados da tabela correspondem à deposição em que não se recorreu a nenhum tratamento por *Plasma Etching*, onde os revestimentos fissuraram nos dois substratos e se registaram os valores mais altos de refletividade e do número de *pinholes*. Assim sendo, inicialmente optou-se por se recorrer ao modo *Floating Mode*, ou seja, sem aplicar qualquer polarização no substrato, uma vez que era o utilizado na empresa KLC, com uma pressão a 0,4 Pa, variando o tempo em 150s, 300s e 450s. Em relação ao PCW, a refletividade melhorou com o tempo apresentando melhores resultados para 450s, tendo de seguida obtido os piores quando se usou uma potência de 1200 W. No caso do PCB, os resultados da refletividade foram ideais para 150s e 300s, piorando com o tempo para 450s. Em relação ao número de *pinholes* estes aumentaram com o tempo, obtendo piores resultados a partir das deposições em que o tempo de tratamento de plasma foi superior a 150s, ou seja, para 300s e 450s. No entanto, quando se usou 1200 W e um tempo de 300s, a refletividade e os *pinholes* possuem uma classificação

A em ambas caracterizações e sem o filme fissurar. De notar que, uma vez que para esta última deposição se usou uma potência superior às restantes, se optou por se reduzir o tempo de 450s para 300s. De seguida, mantendo a mesma pressão, durante 300s e com potência de 400 W, testou-se com uma polarização no substrato de -400 V, sendo que os resultados pioraram para o PCB e para o PCW também não apresentaram melhoria. Por conseguinte, na deposição seguinte optou-se por reduzir a polarização para -350V, melhorando a classificação de refletividade do PCW para B, ao contrário do PCB que apenas melhora em relação ao número de *pinholes*. De modo a continuar a estudar o efeito do *Plasma Etching*, diminuiu-se, novamente, a tensão de polarização para -300 V, mantendo a mesma pressão e potência, para um tempo de *etching* de 450s. Para o PCB, a diminuição da tensão de polarização melhorou a refletividade. Já os *pinholes* aumentaram para -300 V, passando de uma classificação A para C. No caso do PCW, a refletividade piorou tendo sido associada uma classificação C. Após estas deposições, ainda não se tinha conseguido alcançar a combinação de parâmetros que garantisse excelentes resultados nestas caracterizações para os dois substratos simultaneamente. Assim sendo, decidiu-se alterar o parâmetro que até ao momento se tinha mantido constante, a pressão. Posto isto, resolveu-se depositar com uma pressão mais elevada de 1 Pa, mantendo a potência e a tensão de polarização usadas anteriormente, testando para 450s, 300s e 150s. Primeiramente, realizou-se a deposição com tratamento de duração de 450s, onde para o PCB apenas melhorou consideravelmente em relação aos *pinholes*, enquanto o PCW não melhorou, no que concerne à refletividade, e onde se observou que o revestimento fissurou, podendo ser o excesso de tempo o fator que contribuiu para este fenómeno. Na deposição seguinte, em que se efetuou o tratamento de plasma por 300s, não houve melhorias relativamente aos *pinholes* e à refletividade, mas nenhum dos revestimentos apresentou fissuras. Por fim, executou-se uma última deposição, onde o tratamento por *Plasma Etching* teve a duração de 150s, para a quais se registaram melhorias e os melhores resultados, segundo a classificação proposta, nestas caracterizações. Por conseguinte, esta deposição determinou os parâmetros de *Plasma Etching* a utilizar na próxima etapa, correspondendo a: -300 V; 1 Pa; 150s; 400 W.

Tabela 4.6. Quadro resumo com as classificações das caracterizações da refletividade, *pinholes* e fissuração para os diferentes tratamentos de *Plasma Etching*.

NE	Tensão de Polarização (V)	Tempo de Etching	Pressão (Pa)	Potência (W)	PCB			PCW	
					PH	RF	F	RF	F
1	Sem etching				D	D	S	D	S
2	FM	150s	0,4	400	B	A	N	B	N
3	FM	300s	0,4	400	C	A	N	B	N
4	FM	450s	0,4	400	C	B	N	A	N
5	FM	300s	0,4	1200	A	A	N	C	N
6	-400	300s	0,4	400	B	C	N	C	N
7	-350	300s	0,4	400	A	C	N	B	N
8	-300	450s	0,4	400	C	B	N	C	N
11	-300	450s	1	400	A	B	N	C	s
12	-300	300s	1	400	B	B	N	C	N
13	-300	150s	1	400	A	A	N	A	N

4.3. Otimização da Espessura da Camada de Crómio

A última etapa deste trabalho corresponde à otimização da espessura da camada de crómio, isto é, após a seleção do tratamento por *Plasma Etching*, o objetivo é determinar qual o máximo de espessura que se consegue atingir até os revestimentos fissurarem e, posteriormente, efetuar as restantes caracterizações de forma a compreender estes resultados e a evolução dos revestimentos ao nível da dureza, da morfologia e das tensões, por exemplo, com o aumento da espessura. Para esta etapa, os parâmetros escolhidos para o tratamento de plasma, tal como os parâmetros de deposição do crómio (taxa de deposição de 0,74 nm/s e potência no alvo de 1200 W) mantiveram-se, sendo que o único parâmetro alterado foi o tempo de deposição.

4.3.1. Fissuração

Após a otimização dos parâmetros de limpeza por plasma e de deposição para 400 nm, foram realizadas deposições sucessivas para revestimentos com as seguintes espessuras: 800 nm, 1200 nm, 1400 nm e 1600 nm. A cada deposição procedeu-se a um aumento da espessura até se conseguir observar a superfície dos filmes fissurada, determinando, assim, o limite da espessura destes revestimentos de Cr. Tal como referido anteriormente, para esta caracterização usou-se um microscópio ótico com uma objetiva de 20x. A Figura 4.14 corresponde à superfície do filme depositado nos substratos PCB e PCW, onde se conclui que os revestimentos com espessura 1600 nm, dos dois substratos, se encontram

completamente fissurados. Posto isto, comprova-se que a máxima espessura que se conseguiu alcançar sem a superfície apresentar fissuração foi para 1400 nm (Figura 4.15), em ambos os substratos. Estes resultados podem ser explicitados e associados aos das restantes caracterizações, de forma a auxiliar na compreensão do processo de otimização de espessura.

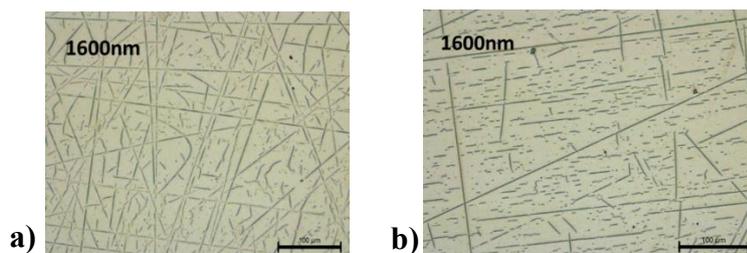


Figura 4.14. Imagem microscópica do revestimento de Cr com 1600 nm: a) PCB. b) PCW.

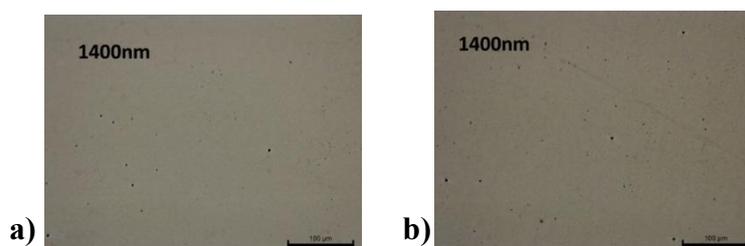


Figura 4.15. Imagem microscópica do revestimento de Cr com 1400 nm: a) PCB. b) PCW.

4.3.2. Temperatura

Durante colagem dos substratos poliméricos no porta-substratos, antes da sua colocação na câmara de deposição, foi também colada a este uma fita medidora de temperatura, para permitir medir a temperatura da câmara durante a deposição.

Através dos registos das fita construiu-se o seguinte gráfico (Figura 4.16), comprovando-se que a temperatura aumenta com o aumento da espessura, variando entre os 30 °C para 400 nm e os 55 °C para 1600 nm, sendo que neste último caso os revestimentos fissuraram. Os resultados aqui demonstrados são lógicos, visto que quanto maior a espessura maior será o tempo de deposição do Cr, ou seja, um maior tempo de deposição implica que as partículas se movimentam durante mais tempo na câmara e que os substratos sejam mais bombardeados, provocando o seu aquecimento. Importa salientar que a temperatura máxima (55 °C) atingida dentro da câmara para a deposição do revestimento de 1600 nm é consideravelmente inferior à temperatura de transição vítrea do polímeros (163,8 °C e 142,1 °C para o PCB e PCW, respetivamente).

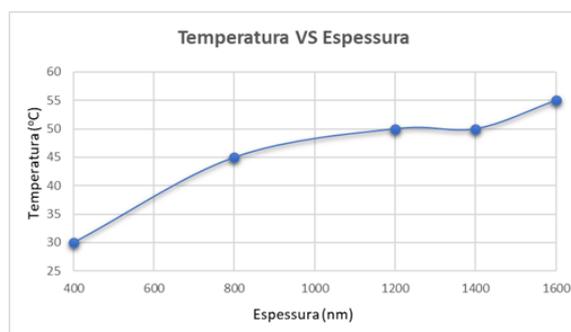


Figura 4.16. Gráfico com a evolução da temperatura em função da espessura dos revestimentos.

4.3.3. Refletividade

A refletividade nos filmes dos substratos foi mais uma vez medida, neste caso para os filmes depositados com diferentes espessuras. Os gráficos seguintes (Figura 4.17) foram construídos com base nos resultados obtidos para medição da componente especular excluída (SCE). A medição da luz difusa, tal como referido anteriormente, está associada à rugosidade e aos defeitos presentes na superfície, ou seja, quanto maiores forem a rugosidade e os defeitos do filme maiores serão os valores medidos por refletividade.

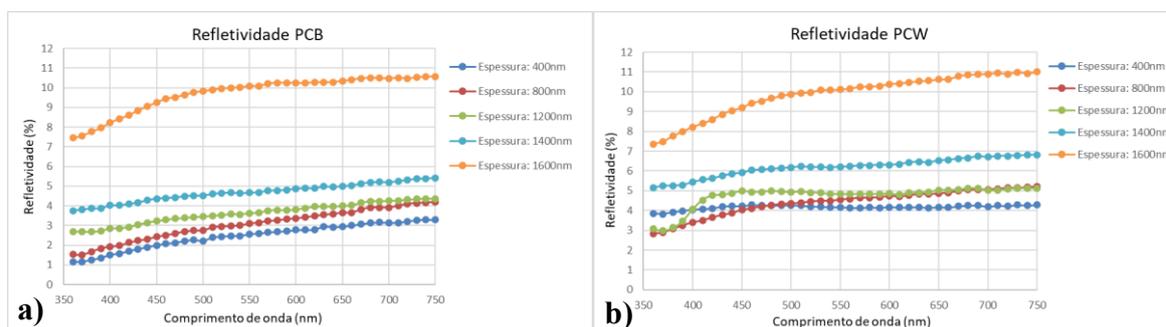


Figura 4.17. Gráficos correspondentes à medição refletividade dos revestimentos com diferentes espessuras: a) PCB. b) PCW.

De acordo com a Figura 4.17, constata-se que à medida que a espessura aumenta a refletividade também aumenta, sendo notório que é muito mais elevada para os revestimentos com 1600 nm. Este resultado encontra-se em concordância com o facto de as superfícies dos revestimentos com esta espessura se encontrarem fissuradas.

4.3.3.1. Brilho e coordenadas de cor

O mesmo aparelho utilizado para medir a refletividade fornece também informação acerca das coordenadas de cor (a^* e b^*) e de brilho (L^*), para as duas componentes SCI e SCE. De notar que, para o brilho (L^*), os valores variam entre zero e cem, sendo que zero corresponde a preto e cem a branco. A coordenada a^* representa vermelho e verde nos eixos

positivo e negativo, respetivamente, e a coordenada b^* representa o amarelo no eixo positivo e o azul no eixo negativo (Figura 4.18). Neste caso, decidiu-se averiguar como seria a variação das coordenadas de cor e brilho para as diferentes espessuras nos dois substratos, utilizando os dados obtidos para a componente SCI.

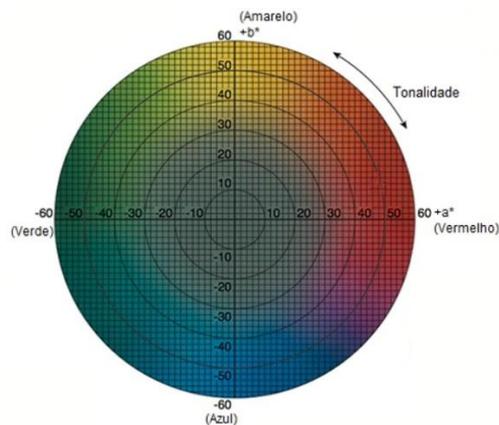


Figura 4.18. Diagrama de cor CIELAB. Adaptado de [68].

A Figura 4.19 corresponde aos gráficos obtidos para os substratos PCB e PCW. De um modo geral, os valores obtidos em relação a estas coordenadas para as diversas espessuras são idênticos nos dois substratos, significando que estamos perante uma cor intrínseca do revestimento. A partir dos gráficos pode-se constatar que, à medida que a espessura aumenta, o parâmetro L^* está a diminuir, com valores próximos de 70 para 400 nm e de 60 para 1600 nm. Do mesmo modo, a coordenada a^* diminui conforme se aumenta a espessura, diminuindo a tonalidade verde, com valores registados entre -1 e 0. No entanto, verificaram-se exceções para a deposição de 800 nm e de 1600 nm, tendo sido apenas para o substrato PCW que se registaram aumentos com a variação da espessura nestas deposições. Em relação ao parâmetro b^* , este aumenta à medida que a espessura aumenta para valores entre 1,5 e 6,5, provando-se que ocorre um aumento da tonalidade amarela para espessuras maiores. Novamente, confirmou-se uma exceção para PCW com um revestimento de 1600 nm, em que ocorreu uma ligeira diminuição, comparando com o filme de 1400 nm. Os resultados obtidos, apesar das ligeiras diferenças de tonalidade comparativamente com as coordenadas do crómio ($L^*= 80,48$, $a^*= -0,5$ e $b^*= -0,75$, [69]), encontram-se numa região acinzentada, como se pretende obter com a deposição da camada metálica de Cr.

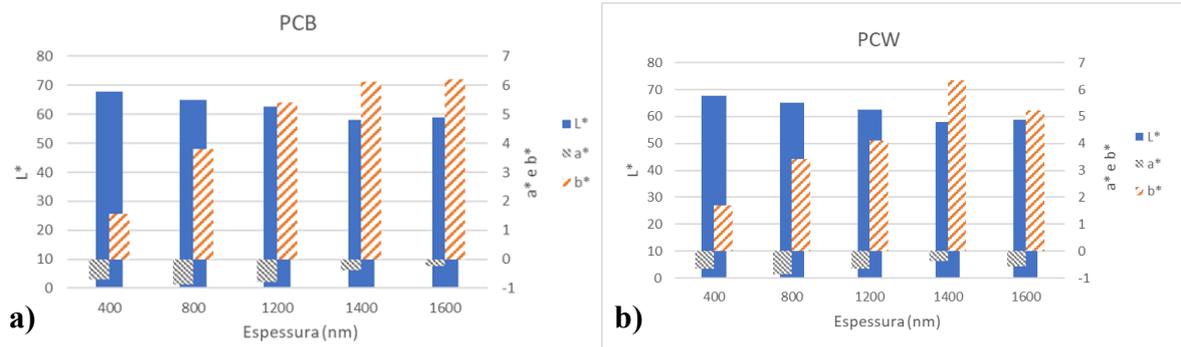


Figura 4.19. Coordenadas de cor CIELAB dos revestimentos com diversas espessuras: a) PCB. b) PCW.

De acordo com a literatura, o aspeto visual do crómio depende da morfologia da superfície, sendo que estes resultados podem ser relacionados com o aumento do tamanho do grão e da rugosidade conforme se aumenta a espessura do revestimento [63][70].

4.3.4. Pinholes

Nas últimas amostras de PCB, para as quais apenas se variou a espessura, a sua superfície foi igualmente observada e fotografada, como se comprova pela Figura 4.20 dos revestimentos de 400 nm e 1400 nm, tal como se procedeu na Subsecção 4.2.1.4. Em concordância com o observado no gráfico da Figura 4.21, o número de *pinholes* tem tendência a diminuir com o aumento da espessura. Verificou-se uma exceção para a espessura de 1200 nm, contudo este facto pode ser associado a um erro experimental durante o processo de limpeza. Para se obterem revestimentos de maiores espessuras, consequentemente, o tempo de deposição também aumenta, logo existem mais partículas a serem depositadas, o que implica que existe uma maior probabilidade dos átomos de crómio cobrirem os poros e *pinholes* das superfícies, levando à diminuição da sua presença na superfície.

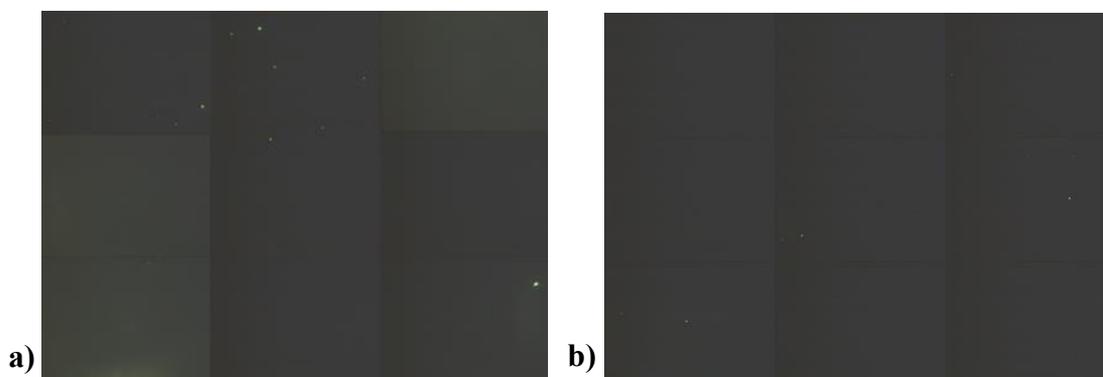


Figura 4.20. Imagem microscópica do revestimento do PCB iluminado por baixo: a) Com espessura de 400nm. b) Com espessura de 1400nm.

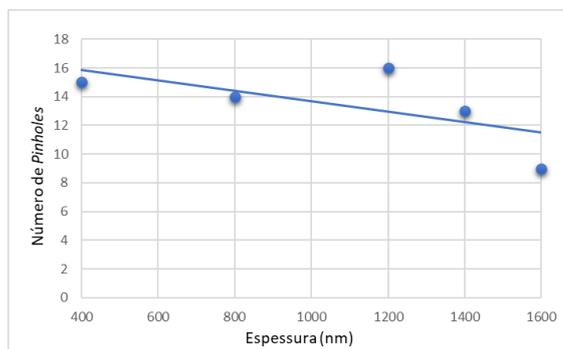


Figura 4.21. Gráfico com a evolução do número de *pinholes* para as diferentes espessuras.

4.3.5. Tensões Residuais

Como referido no capítulo anterior (Subsecção 3.3.3.2), as tensões foram calculadas segundo a Equação (3.2), com base nos dados obtidos nas medições por perfilometria sobre os quadrados de Si e de acordo com as propriedades deste material retiradas da literatura (Tabela 4.7) [71][72].

Tabela 4.7. Propriedades mecânicas do silício.

Constantes:	Espessura (m)	E (Pa)	Coefficiente de <i>Poisson</i>
Si	0,0005	1,69E+11	0,22

Após o cálculo das tensões, estudou-se a evolução destes resultados em função da espessura e da temperatura. De um modo geral, concluiu-se que as tensões diminuem consoante se aumenta a espessura dos revestimentos (Figura 4.22. a)), sendo que todas são negativas (tensões de compressão). No que concerne ao gráfico (Figura 4.22.b)) das tensões em função da temperatura, verifica-se que as tensões diminuem também conforme aumenta a temperatura, ou seja, o registo do aumento da temperatura devido, consequentemente, ao aumento do tempo de deposição, provoca o relaxamento de tensões. Em concordância com a literatura, o aquecimento pode provocar o relaxamento das tensões e a presença de tensões de compressão [73]. De notar que na amostra com espessura de 1600 nm se verifica uma diminuição mais acentuada das tensões, isto pode dever-se ao facto de o revestimento ter fissurado provocando um maior relaxamento das tensões.

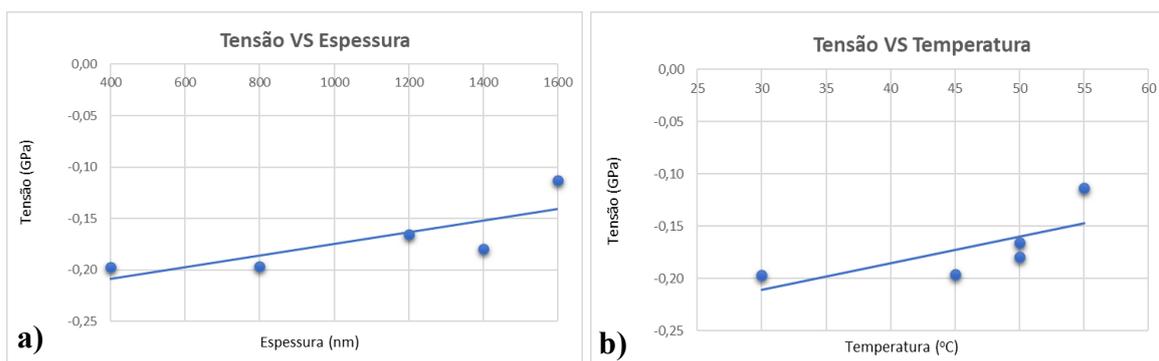
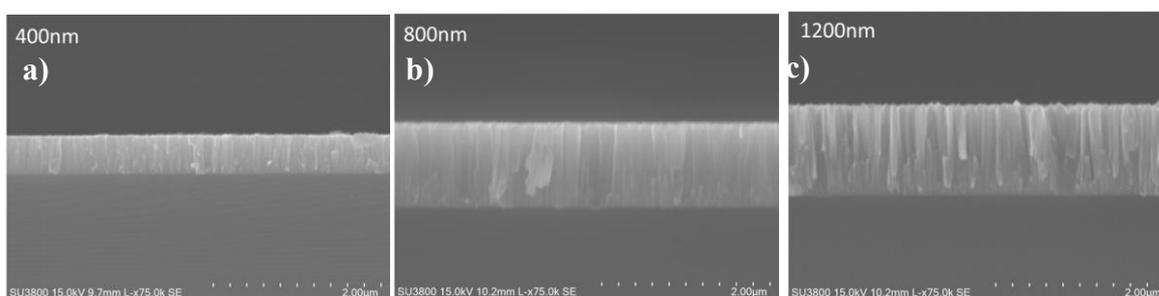


Figura 4.22. Gráfico com a evolução das tensões residuais do revestimentos depositados sobre Si em função da: **a)** Espessura. **b)** Temperatura.

4.3.6. SEM

A microscopia eletrónica de varrimento (SEM) utilizada para observar a secção transversal dos filmes de crómio depositados sobre silício possibilitou obter imagens acerca da morfologia do filme destas amostras. As diferenças são particularmente notórias quando comparado o revestimento de 400 nm (Figura 4.23.a) com o de 1600 nm (Figura 4.23.e)). No primeiro caso observa-se uma estrutura colunar bem definida, isto é, as colunas de crescimento do filme são mais uniformes e encontram-se mais compactas umas com as outras, enquanto que para 1600 nm houve um crescimento colunar que resultou na diminuição da compacidade entre as mesmas. As restantes imagens dos revestimentos com 800 nm, 1200 nm e 1400 nm (Figura 4.23.b), Figura 4.23.c) e Figura 4.23.d), respetivamente) contribuem para concluir que, conforme se aumenta a espessura da camada de Cr, a morfologia destes é menos compacta e homogénea, demonstrando que os resultados vão ao encontro com os obtidos na medição da refletividade, ou seja, com o aumento da espessura os filmes apresentam uma morfologia superficial menos homogénea e os valores de refletividade medidos são maiores. Estes resultados também podem ser associados ao relaxamento das tensões que se verificou com o aumento de espessura dos revestimentos.



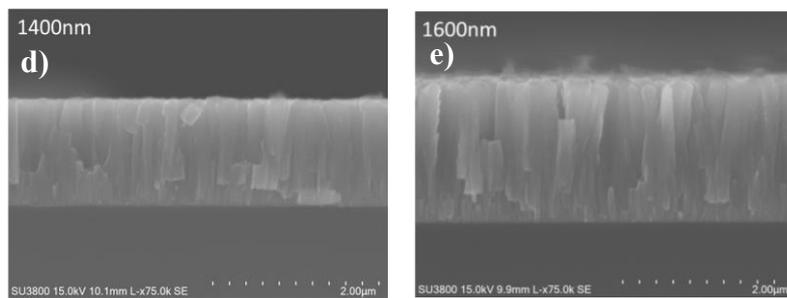


Figura 4.23. Imagens SEM dos revestimentos com diferentes espessuras depositados sobre Si: **a)** 400 nm. **b)** 800 nm. **c)** 1200 nm. **d)** 1400 nm. **e)** 1600 nm.

4.3.7. Dureza

Após a realização dos testes de nanoindentação, foi calculada a dureza e o módulo de elasticidade reduzido dos filmes para as diferentes espessuras. De acordo com o gráfico de barras da Figura 4.24, a dureza dos filmes diminui à medida que a espessura aumenta, com valores compreendidos entre os 7,9 GPa e os 4,6 GPa para revestimentos com 400 nm e 1600 nm, respetivamente. Segundo autores, a dureza depende fortemente de dois fatores: do tamanho do grão e das tensões residuais dos revestimentos [73]. Posto isto, a diminuição da dureza que se verifica consoante os revestimentos possuem maior espessura, pressupõe que os resultados obtidos possam ser associados com os analisados na imagens topográficas na Subsecção 4.3.8, onde existe o crescimento dos grãos, com a diminuição das tensões de compressão (Subsecção 4.3.5), ou mesmo com as diferenças que se verificam na morfologia (Subsecção 4.3.6), conforme os revestimentos se tornam mais espessos.

No que concerne ao Módulo de Elasticidade Reduzido (Figura 4.24), os valores obtidos não apresentam resultados lineares como o caso da dureza. O valor mais baixo registado foi 172,3 GPa para o filme de 400 nm e 214,1 GPa o mais alto para de 1400 nm. Os revestimentos de 1200 nm e 1600 nm apresentam um módulo de elasticidade aproximado, enquanto que para o filme de 800 nm compila-se o segundo valor mais elevado (210,5 GPa), demonstrando que existem diminuições seguidas de aumentos para as diversas espessuras. Teoricamente, o Módulo de Elasticidade Reduzido do Cr deveria ser constante para as diferentes espessuras, e igual a 145 GPa [74], uma vez que depende unicamente das suas ligações químicas. No entanto, em ensaios de indentação, é comum as propriedades mecânicas de um material serem influenciadas pela profundidade da indentação, razão pela qual os resultados obtidos não apresentam linearidade [75][76].

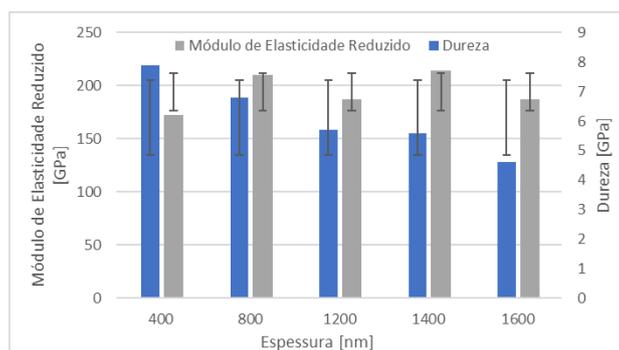


Figura 4.24. Gráfico com a dureza e o módulo de elasticidade reduzido dos revestimentos com diferentes espessuras depositados sobre Si.

4.3.8. AFM

A análise por microscopia de força atômica foi realizada com o objetivo de obter as imagens topográficas da superfície dos revestimentos (Figura 4.25), e calcular a sua respetiva rugosidade. Estas medições foram concretizadas para os revestimentos com 400 nm, 800 nm e 1400 nm. Após se recorrer ao programa *Gwyddion*[®] para o tratamento de dados, retiraram-se os valores da rugosidade quadrática média (Sq) utilizados na construção dos gráficos da Figura 4.26, onde se observa a evolução dos valores da rugosidade para as diferentes espessuras dos substratos PCB e PCW. À medida que a espessura aumenta, a rugosidade apresenta valores cada vez mais elevados, com uma taxa de crescimento linear tanto para o PCB como para o PCW. As imagens topográficas das superfícies dos filmes de ambos os polímeros permitem constatar que que, conforme a espessura aumenta, a granulometria do revestimento também aumenta (Figura 4.25.a), c), d) e f)), sendo particularmente evidente ao comparar os revestimentos de 400nm com os de 1400 nm que, além do aumento das dimensões das partículas, estas também são menos homogêneas. Este crescimento relaciona-se com os crescimento colunar verificado na morfologia dos revestimentos, que resultou numa diminuição da compacidade e homogeneidade das colunas conforme se aumentou a espessura, como abordado na Subsecção 4.3.6

Tal como referido anteriormente, a rugosidade de uma superfície influencia a medição da refletividade desta. Comprovando-se que estes resultados estão em concordância com os obtidos na Subsecção 4.3.3, onde os valores medidos da refletividade aumentam com a espessura, assim como a rugosidade, demonstrando a sua correlação.

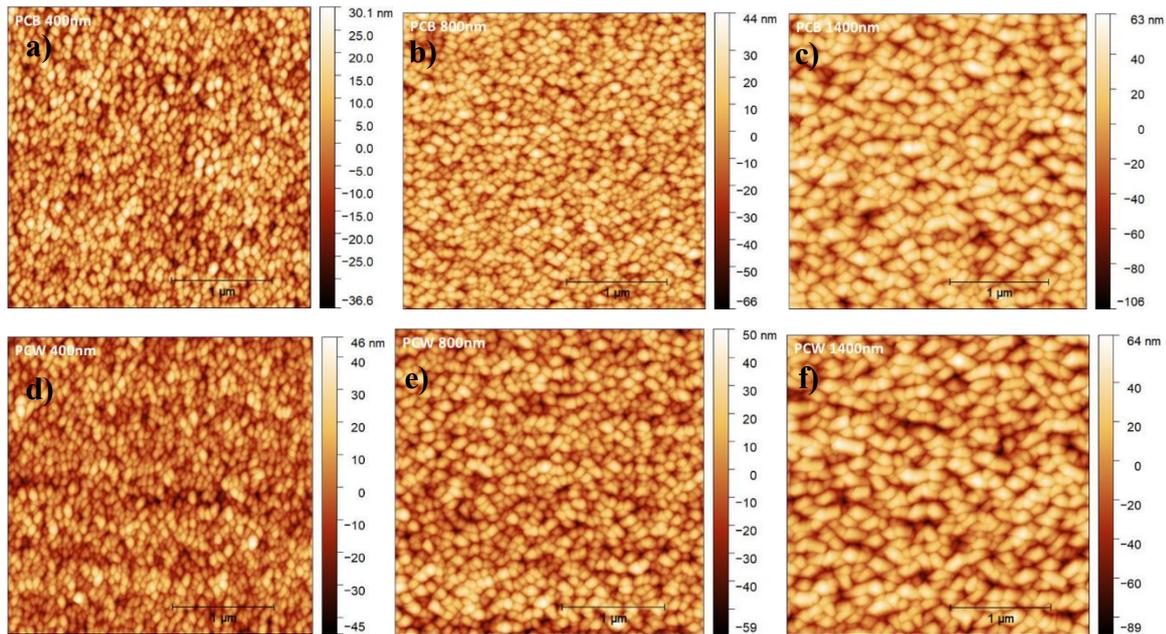


Figura 4.25. Imagens AFM topográficas dos revestimentos depositados sobre os substratos poliméricos: **a)** PCB (400 nm). **b)** PCB (800 nm). **c)** PCB (1400 nm). **d)** PCW (400 nm). **e)** PCW (800 nm). **f)** PCW (1400 nm).

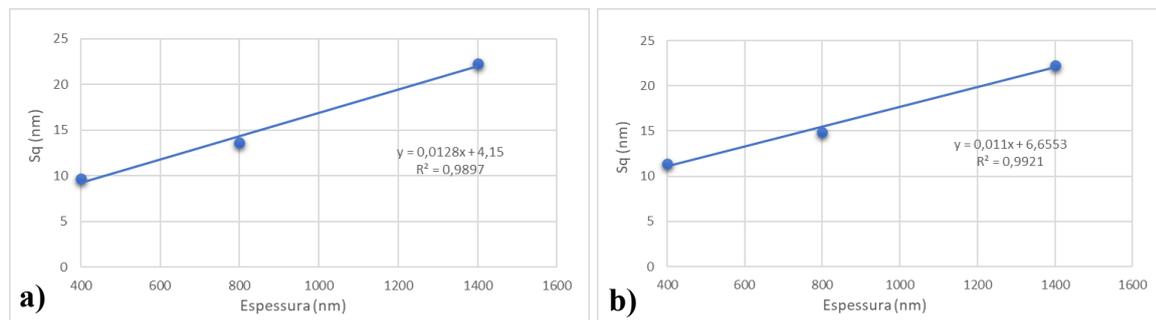


Figura 4.26. Gráficos com a evolução da rugosidade em função da espessura dos revestimentos: **a)** PCB. **b)** PCW.

4.3.9. Adesão

A adesão é um fator relevante na determinação da fiabilidade dos revestimentos quando sujeitos a solicitações mecânicas. Após a realização do teste de fita (*Tape-test*), concluiu-se que não se observou a remoção de revestimento do substrato, apenas a presença de sobras de cola da fita na superfície. Assim, seguindo a classificação da norma, a adesão dos revestimentos testados foi avaliada em zero (revestimento com adesão perfeita onde as bordas dos cortes são completamente lisas e nenhum dos quadrados da grelha se desprende) para ambos os substratos poliméricos. Assim sendo, comprovou-se que os revestimentos com as espessuras de 800nm, 1200nm, 1400nm e 1600nm apresentam muito boa adesão aos substratos, podendo ser implementados para aplicações industriais.

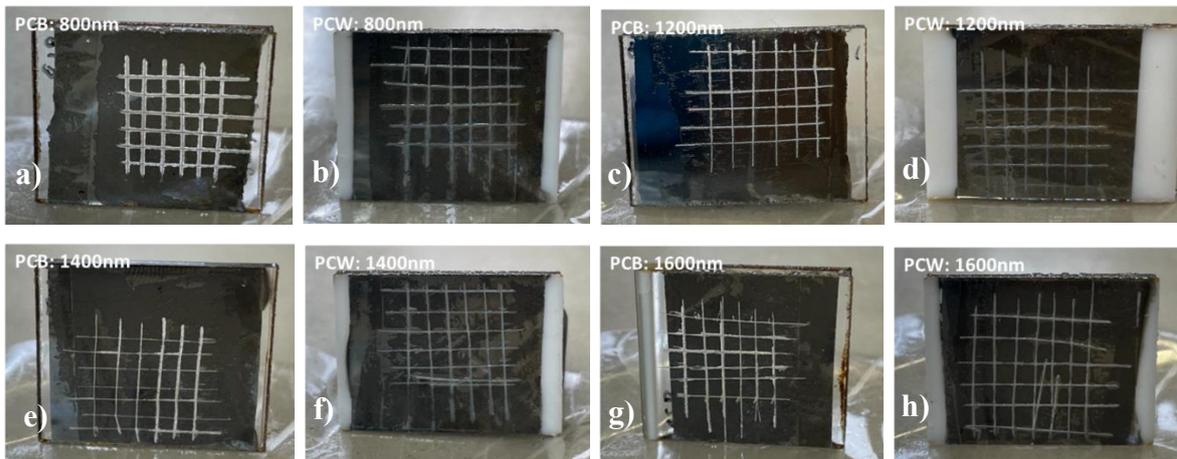


Figura 4.27. Imagens representativas da adesão dos revestimentos aos substratos: **a)** PCB (800 nm). **b)** PCW (800 nm). **c)** PCB (1200 nm). **d)** PCW (1200 nm). **e)** PCB (1400 nm). **f)** PCW (1400 nm). **g)** PCB (1600 nm). **h)** PCW (1600 nm).

5. CONCLUSÕES E PERSPETIVAS FUTURAS

Por fim, neste último capítulo, são expostas as principais conclusões retiradas dos resultados deste trabalho que foram analisados e discutidos anteriormente (capítulo 4). Além das conclusões, são sugeridas algumas linhas de investigação possíveis de seguir para dar continuidade a este trabalho no futuro.

Um dos principais objetivos deste trabalho consistia em obter um revestimento com boa adesão ao substrato polimérico, sem a presença de *pinholes* e que apresentasse uma superfície brilhante com um aspeto cromado. Posto isto, realizaram-se diversos tratamentos de *Plasma Etching*, que foram posteriormente caracterizados, de forma a selecionar um tratamento que garantisse estas condições. Relativamente a esta etapa, as conclusões retiradas podem ser expressas sucintamente nos seguintes pontos:

- Em relação à caracterização por FTIR, comparando com as deposição sem *Plasma Etching*, os picos de absorção encontram-se na mesma gama do espectro infravermelho, o que implica que não é possível afirmar que este tipo de tratamentos tenha causado qualquer alteração nos grupos químicos funcionais da superfície dos polímeros.

- Na medição do ângulo de contacto os valores obtidos eram superiores a 90°, logo as amostras possuem um comportamento hidrofóbico. Relativamente ao cálculo da energia de superfície, observou-se uma diminuição desta em relação às amostras às quais não se efetuou nenhum *Plasma Etching* nos dois substratos, à exceção do PCB para -300 V durante 150s a uma pressão de 1 Pa e na deposição em que se aplicou -400 V.

- Os resultados da medição da refletividade são influenciados pela rugosidade da própria superfície e pela presença de fissuras ou falhas dos revestimentos. Assim sendo, verificou-se que os piores resultados se registaram para a deposição sem *Plasma Etching* onde os revestimentos se encontram completamente fissurados, demonstrando que estes tratamentos apresentam melhorias. De um modo geral, os melhores resultados obtidos são no modo *Floating Mode*, especialmente para o PCB, e para quando se usou uma polarização de -300 V, durante 150 s a uma pressão de 1 Pa, neste caso para ambos os substratos. A alteração da pressão para 1 Pa pode ter influenciado a energia das espécies que bombardeavam a substrato, favorecendo o comportamento final do revestimento.

- A contabilização do número de *pinholes* apenas foi realizada no substrato PCB, cujos resultados podem ser influenciados pelas características topográficas da superfície, assim como no caso de se realizar uma limpeza deficiente ao substrato ou um manuseio inadequado. Os revestimentos com menos quantidade de pinholes registaram-se no modo *Floating Mode* com uma potência de 1200 W, para a polarização de -350 V e -300 V com pressão de 1 Pa para 150 s e 450 s. Por outro lado, como era expectável, verificam-se os piores resultados para a deposição sem tratamento.

- No que concerne à observação da superfície ao microscópio, ambos os substratos se encontravam fissurados na deposição sem *Plasma Etching* e para -300 V, durante 300s a 0,4 Pa e durante 450s a 1 Pa para o PCB e PCW, respetivamente. De um modo geral, é notório na superfície o efeito positivo da realização deste tratamento para as restantes condições aplicadas.

- Após a análise das caracterizações executadas e da classificação atribuída aos resultados obtidos para a refletividade e para os *pinholes*, concluiu-se que os melhores parâmetros de *Plasma Etching*, em ambos os polímeros, correspondiam a: -300 V; 150 s; 1 Pa; 400 W.

No que diz respeito ao processo de otimização de espessura, nesta última etapa do trabalho desenvolvido, concluiu-se o seguinte:

- O máximo de espessura de revestimentos que se conseguiu atingir foi 1400 nm uma vez que, na deposição com espessura de 1600 nm, tanto o revestimento do PCB como do PCW estavam fissurados.

- Acerca das temperaturas atingidas na câmara durante as deposições, verificou-se que, consoante aumenta o tempo de deposição e, conseqüentemente, a espessura, as temperaturas também aumentam, até um valor máximo de 55 °C. No entanto, nunca se observou a degradação dos polímeros.

- A refletividade dos revestimentos nos dois polímeros aumenta com o aumento da espessura, especialmente para o revestimento fissurado de 1600 nm, em ambos os polímeros. Relativamente às coordenadas de cor dos filmes, comprova-se que em todas as deposições os revestimentos apresentam uma cor acinzentada segundo o diagrama CIELAB. A coordenada correspondente ao brilho (L^*) diminuiu com o aumento da espessura.

- Tal como era esperado, o número de *pinholes* diminuiu conforme se aumentava a espessura dos filmes no substrato PCB.

- As tensões residuais calculadas são de compressão, sendo que estas diminuem com o aumento da espessura (tempo de deposição). Da mesma forma, este relaxamento das tensões ocorre simultaneamente com o aumento da temperatura dentro da câmara.

- Na caracterização por SEM, observou-se na morfologia das amostras um crescimento colunar e uma diminuição da compactidade entre as mesmas, conforme se aumentava a espessura dos revestimentos. Estes resultados relacionam-se com o relaxamento de tensões. A morfologia é um dos fatores que também tem influência nas coordenadas de cor de um filme.

- A dureza dos revestimentos também diminuiu com o aumento da espessura, verificando-se que a morfologia e as tensões obtidas se relacionam com estes resultados.

- Na caracterização por AFM, observou-se nas imagens topográficas dos revestimentos um crescimento da granulometria e um aumento da rugosidade da superfície conforme se aumentou a espessura. A rugosidade é um fator que tem influência na medição da refletividade. Da mesma forma, a granulometria influencia a cor e a dureza dos revestimentos.

- Por fim, após a realização do teste de adesão, concluiu-se que os revestimentos possuem boa adesão em ambos os substratos para qualquer uma das espessuras variadas, demonstrando o sucesso do tratamento por Plasma Etching selecionado.

Deste modo, concluiu-se que os principais objetivos deste trabalho foram atingidos, ou seja, a seleção de um tratamento de Plasma Etching que garantisse uma boa adesão dos revestimentos aos substratos, com um número reduzido de pinholes, e a otimização da espessura até 1400 nm (valor muito superior ao atingido pela empresa KLC), mantendo o aspeto brilhante metálico.

Por fim, sugerem-se de seguida algumas propostas que podem permitir alcançar outros resultados relevantes, no âmbito deste trabalho:

- Realizar tratamentos de *Plasma Etching* também com fluxo de azoto e de oxigénio, além do argón exclusivamente usado neste trabalho.

- Com o objetivo de continuar o processo de otimização de espessura, de modo a atingir espessuras mais elevadas, seria interessante realizarem-se deposições interrompidas da camada de crómio.

- Sabendo que este trabalho se baseia no revestimentos de peças plásticas para componentes decorativos de automóveis, seria também interessante realizarem-se testes de corrosão, como por exemplo, com suor artificial ou à humidade.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] E. M. N. Carneiro, “REACH Regulation : Alternative coatings to hexavalent chromium .,” 2017.
- [2] “Hexavalent Chromium - Overview | Occupational Safety and Health Administration.” <https://www.osha.gov/hexavalent-chromium> (accessed Feb. 21, 2022).
- [3] J. Guertin, J. A. Jacobs, and C. P. Avakian, *Chromium(VI) Handbook*. CRC Press, 2016. doi: 10.1201/9780203487969/CHROMIUM-VI-HANDBOOK-JAMES-JACOBS-JACQUES-GUERTIN-CYNTHIA-AVAKIAN.
- [4] K. Yatera *et al.*, “Cancer risks of hexavalent chromium in the respiratory tract,” *Journal of UOEH*, vol. 40, no. 2. J UOEH, pp. 157–172, 2018. doi: 10.7888/juoeh.40.157.
- [5] “Hexavalent Chromium - Health Effects | Occupational Safety and Health Administration.” <https://www.osha.gov/hexavalent-chromium/health-effects> (accessed Feb. 21, 2022).
- [6] M. Costa, “Toxicity and Carcinogenicity of Cr(VI) in Animal Models and Humans,” vol. 27, no. 5, pp. 431–442, 2008, doi: 10.3109/10408449709078442.
- [7] Y. Deng *et al.*, “The effect of hexavalent chromium on the incidence and mortality of human cancers: A meta-analysis based on published epidemiological cohort studies,” *Front. Oncol.*, vol. 9, no. FEB, p. 24, 2019, doi: 10.3389/FONC.2019.00024/FULL.
- [8] H. J. Gibb, P. S. J. Lees, J. Wang, and K. Grace O’Leary, “Extended followup of a cohort of chromium production workers,” *Am. J. Ind. Med.*, vol. 58, no. 8, p. 905, Aug. 2015, doi: 10.1002/AJIM.22479.
- [9] “ECHA.” https://european-union.europa.eu/institutions-law-budget/institutions-and-bodies/institutions-and-bodies-profiles/echa_pt (accessed Feb. 22, 2022).
- [10] “How REACH works.” https://single-market-economy.ec.europa.eu/sectors/chemicals/reach/how-reach-works_en (accessed Feb. 22, 2022).

- [11] “REACH – Regulamento relativo ao registo, avaliação, autorização e restrição dos produtos químicos | Safety and health at work EU-OSHA.” <https://osha.europa.eu/pt/themes/dangerous-substances/reach> (accessed Feb. 22, 2022).
- [12] T. Petry, R. Knowles, and R. Meads, “An analysis of the proposed REACH regulation,” *Regul. Toxicol. Pharmacol.*, vol. 44, no. 1, pp. 24–32, Feb. 2006, doi: 10.1016/J.YRTPH.2005.07.007.
- [13] T. Burakowski and T. Wierzchon, *Surface Engineering of Metals: Principles, Equipment, Technologies*. CRC Press, 1998.
- [14] D. M. Mattox, *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*. Elsevier Inc., 2010.
- [15] A. Cavaleiro and M. T. Vieira, “Engenharia de Superfícies e Degradação e Proteção de Superfícies.” 1995.
- [16] C. Raub, “The history of electroplating,” *Met. Plat. Patination*, pp. 284–290, Jan. 1993, doi: 10.1016/B978-0-7506-1611-9.50027-3.
- [17] W. Giurlani *et al.*, “Electroplating for Decorative Applications: Recent Trends in Research and Development,” *Coatings 2018, Vol. 8, Page 260*, vol. 8, no. 8, p. 260, Jul. 2018, doi: 10.3390/COATINGS8080260.
- [18] V. Mittal, “Electroplating - Chemistry LibreTexts.” [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Supplemental_Modules_\(Analytical_Chemistry\)/Electrochemistry/Electrolytic_Cells/Electroplating](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Supplemental_Modules_(Analytical_Chemistry)/Electrochemistry/Electrolytic_Cells/Electroplating) (accessed Feb. 28, 2022).
- [19] “Electroplating 101: How Plating Metals Works.” <https://formlabs.com/blog/electroplating-metal-plating/> (accessed Feb. 28, 2022).
- [20] P. P. Chung, J. Wang, and Y. Durandet, “Deposition processes and properties of coatings on steel fasteners — A review,” *Friction*, vol. 7, no. 5, pp. 389–416, Oct. 2019, doi: 10.1007/S40544-019-0304-4.
- [21] S. Lambert, “The influence of temperature on the efficiency of electroplating from various ionic liquids,” *Circuit World*, vol. 32, no. 4, pp. 36–41, 2006, doi: 10.1108/03056120610683612/FULL/XML.
- [22] “Bright Chrome Plastic Electroplating | 44 Years Automotive Parts Plastic Chrome Plating Supplier - CYH.” <https://www.plastic-plating.com/en/category/Bright->

- Chrome-Plastic-Electroplating/shiny_chrome.html (accessed Apr. 23, 2022).
- [23] M. Schlesinger and M. Paunovic, *Modern Electroplating*, 5th ed. Wiley, 2010.
- [24] P. Louda, “Applications of Thin Coatings in Automotive Industry,” *J. Achiev. Mater. Manuf. Eng.*, vol. 24, no. 1, Sep. 2007.
- [25] J. Bekou, “Scholarship at UWindsor Scholarship at UWindsor Thin Film Metallization and Protective Top-Coat Development Thin Film Metallization and Protective Top-Coat Development,” University of Windsor, 2011.
- [26] A. Yli-Pentti, “Electroplating and Electroless Plating,” *Compr. Mater. Process.*, vol. 4, pp. 277–306, Jan. 2014, doi: 10.1016/B978-0-08-096532-1.00413-1.
- [27] B. Navinšek, P. Panjan, and I. Milošev, “PVD coatings as an environmentally clean alternative to electroplating and electroless processes,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 116–119, pp. 476–487, Sep. 1999, doi: 10.1016/S0257-8972(99)00145-0.
- [28] K. O. Legg, M. Graham, P. Chang, F. Rastagar, A. Gonzales, and B. Sartwell, “The replacement of electroplating,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 81, no. 1, pp. 99–105, May 1996, doi: 10.1016/0257-8972(95)02653-3.
- [29] A. Baptista, F. Silva, J. Porteiro, J. Míguez, and G. Pinto, “Sputtering Physical Vapour Deposition (PVD) Coatings: A Critical Review on Process Improvement and Market Trend Demands,” *Coatings 2018, Vol. 8, Page 402*, vol. 8, no. 11, p. 402, Nov. 2018, doi: 10.3390/COATINGS8110402.
- [30] G. R. Egídio Reis, “Desenvolvimento de Superfícies para Sistemas Fotovoltaicos de Elevado Rendimento,” Universidade de Coimbra, 2015.
- [31] N. Kumar Jain, M. Sawant, S. Hanmant Nikam, and S. Jhavar, “Metal Deposition: Plasma-Based Processes,” *Encycl. Plasma Technol.*, pp. 722–740, Feb. 2017, doi: 10.1081/E-EPLT-120053919.
- [32] S. Fukushima and N. Hosokawa, “Sputtering: History and applications,” *J. Met. Finish. Soc. Japan*, vol. 36, no. 6, pp. 218–228, 1985, doi: 10.4139/SFJ1950.36.218.
- [33] A. Baptista, G. Pinto, F. J. G. Silva, A. A. Ferreira, A. G. Pinto, and V. F. C. Sousa, “Wear characterization of chromium pvd coatings on polymeric substrate for automotive optical components,” *Coatings*, vol. 11, no. 5, May 2021, doi: 10.3390/COATINGS11050555.
- [34] D. Hegemann, H. Brunner, and C. Oehr, “Plasma treatment of polymers for surface and adhesion improvement,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam*

- Interact. with Mater. Atoms*, vol. 208, no. 1–4, pp. 281–286, Aug. 2003, doi: 10.1016/S0168-583X(03)00644-X.
- [35] J. Siegel and V. Kotál, “Preparation of Thin Metal Layers on Polymers,” *Acta Polytech.*, vol. 47, no. 1, Jan. 2007, doi: 10.14311/904.
- [36] K. Tanaka, M. Stossel, H. Jiang, D. Arola, and J. Wang, “Engineering the Interface: Effects of Interfacial Adhesion and Substrate Thickness on the Ductility of Polymer-supported Metal Films,” *Exp. Mech.*, vol. 62, no. 1, pp. 49–58, Jan. 2022, doi: 10.1007/S11340-021-00759-W/FIGURES/11.
- [37] A. Retolaza *et al.*, “A comparative study of the effect of different surface treatments on polymeric substrates,” *Vacuum*, vol. 199, p. 110918, May 2022, doi: 10.1016/J.VACUUM.2022.110918.
- [38] A. Patil, A. Patel, and R. Purohit, “An overview of Polymeric Materials for Automotive Applications,” *Mater. Today Proc.*, vol. 4, no. 2, pp. 3807–3815, Jan. 2017, doi: 10.1016/J.MATPR.2017.02.278.
- [39] D. J. P. dos Santos, “Processos de Adesão em Termoplásticos,” Universidade de Aveiro, 2016.
- [40] E. Carneiro *et al.*, “Cr-Based Sputtered Decorative Coatings for Automotive Industry,” *Mater. 2021, Vol. 14, Page 5527*, vol. 14, no. 19, p. 5527, doi: 10.3390/MA14195527.
- [41] J. Vetter, G. Barbezat, J. Crummenauer, and J. Avissar, “Surface treatment selections for automotive applications,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 200, no. 5–6, pp. 1962–1968, Nov. 2005, doi: 10.1016/J.SURFCOAT.2005.08.011.
- [42] G. Vergason, M. Fitch, R. Smith, M. Brazil, and T. Jochum, “PVD Chromium Coatings Replacing Decorative Chromium Electroplated Coatings on Plastics”, doi: 10.14332/svc15.proc.1971.
- [43] “Revolutionary new process for metallizing plastic components - Oerlikon Blog - Without limits › Oerlikon Blog.”
<https://www.oerlikon.com/stories/2015/10/30/revolutionary-new-process-for-metallizing-plastic-components/> (accessed Apr. 24, 2022).
- [44] G. Santos da Silva, “Otimização da deposição de filmes multicamada reativos sobre fios de tungstênio,” Universidade de Coimbra, 2019.
- [45] A. M. Sousa, “Avaliação das propriedades de polímeros após impressão 3D para

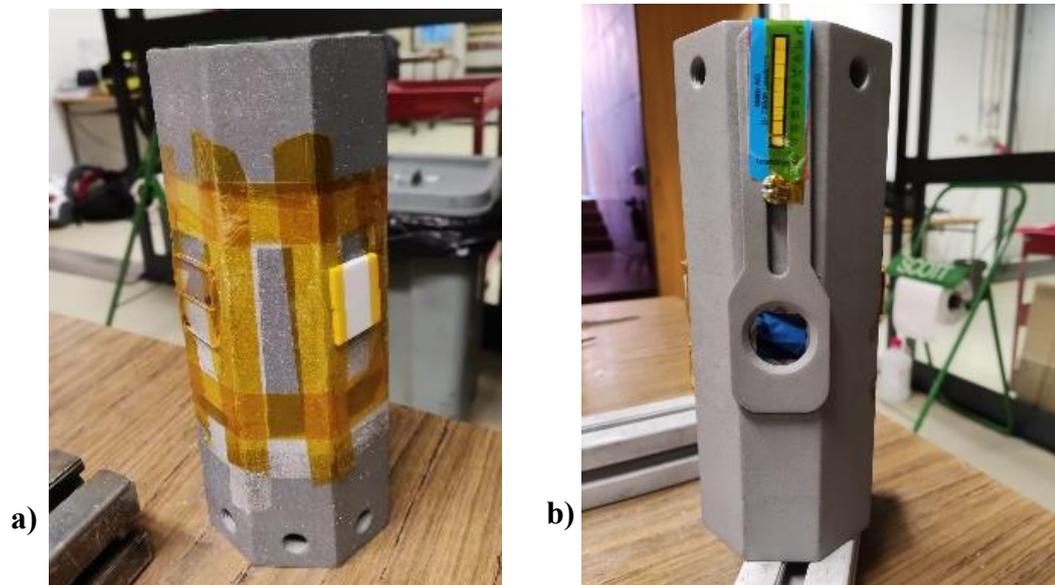
- aplicações em Protetores Bucais,” 2020.
- [46] C. Berthomieu and R. Hienerwadel, “Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy,” *Photosynth. Res.*, vol. 101, no. 2–3, pp. 157–170, Sep. 2009, doi: 10.1007/S11120-009-9439-X.
- [47] D. Sorolla-Rosario, J. Llorca-Porcel, M. Pérez-Martínez, D. Lozano-Castelló, and A. Bueno-López, “Study of microplastics with semicrystalline and amorphous structure identification by TGA and DSC.,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 10, no. 1, p. 106886, Feb. 2022, doi: 10.1016/J.JECE.2021.106886.
- [48] S. Shiri, P. Ashtijoo, A. Odeshi, and Q. Yang, “Evaluation of Stoney equation for determining the internal stress of DLC thin films using an optical profiler,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 308, pp. 98–100, Dec. 2016, doi: 10.1016/J.SURFCOAT.2016.07.098.
- [49] J. P. Blitz, “Diffuse Reflectance Spectroscopy,” in *Modern Techniques in Applied Molecular Spectroscopy*, New York: John Wiley & Sons, 1998, pp. 185–219.
- [50] L. Ladani, E. Harvey, S. F. Choudhury, and C. R. Taylor, “Effect of Varying Test Parameters on Elastic-plastic Properties Extracted by Nanoindentation Tests,” *Exp. Mech.*, vol. 53, no. 8, pp. 1299–1309, Oct. 2013, doi: 10.1007/S11340-013-9732-7.
- [51] Y. M. Soifer, A. Verdyan, M. Kazakevich, and E. Rabkin, “Nanohardness of copper in the vicinity of grain boundaries,” *Scr. Mater.*, vol. 47, no. 12, pp. 799–804, Dec. 2002, doi: 10.1016/S1359-6462(02)00284-1.
- [52] T. Huhtamäki, X. Tian, J. T. Korhonen, and R. H. A. Ras, “Surface-wetting characterization using contact-angle measurements,” *Nat. Protoc.* 2018 137, vol. 13, no. 7, pp. 1521–1538, Jul. 2018, doi: 10.1038/s41596-018-0003-z.
- [53] A. Pietrikova *et al.*, “Surface analysis of polymeric substrates used for inkjet printing technology,” *Circuit World*, vol. 42, no. 1, pp. 9–16, Feb. 2016, doi: 10.1108/CW-10-2015-0047/FULL/XML.
- [54] D. K. Owens and R. C. Wendt, “Estimation of the surface free energy of polymers,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 13, no. 8, pp. 1741–1747, 1969, doi: 10.1002/APP.1969.070130815.
- [55] J. D. Castro, M. J. Lima, and S. Carvalho, “Wetting and corrosion properties of CuxOy films deposited by magnetron sputtering for maritime applications,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 584, p. 152582, May 2022, doi: 10.1016/J.APSUSC.2022.152582.

- [56] M. Kalin and M. Polajnar, “The wetting of steel, DLC coatings, ceramics and polymers with oils and water: The importance and correlations of surface energy, surface tension, contact angle and spreading,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 293, pp. 97–108, Feb. 2014, doi: 10.1016/J.APSUSC.2013.12.109.
- [57] P. R. Chalker, S. J. Bull, and D. S. Rickerby, “A review of the methods for the evaluation of coating-substrate adhesion,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 140, no. C, pp. 583–592, Jul. 1991, doi: 10.1016/0921-5093(91)90482-3.
- [58] ISO, “ISO 2409 Paint and varnishes - cross-cut test,” *IsmailBeyeStandartlar*, vol. 2007, 2007.
- [59] F. F. Fang, Y. D. Liu, and H. J. Choi, “Fabrication of carbonyl iron embedded polycarbonate composite particles and magnetorheological characterization,” *IEEE Trans. Magn.*, vol. 45, no. 6, pp. 2507–2510, 2009, doi: 10.1109/TMAG.2009.2018677.
- [60] S. A. Jenekhe and M. F. Roberts, “Effects of Intermolecular Forces on the Glass Transition of Polymers,” *Macromolecules*, vol. 26, no. 18, pp. 4981–4983, 1993, doi: 10.1021/MA00070A041/ASSET/MA00070A041.FP.PNG_V03.
- [61] A. Shrivastava, “Introduction to Plastics Engineering,” *Introd. to Plast. Eng.*, pp. 1–16, 2018, doi: 10.1016/B978-0-323-39500-7.00001-0.
- [62] A. M. Parshin, V. A. Gunyakov, V. Y. Zyryanov, and V. F. Shabanov, “Domain structures in nematic liquid crystals on a polycarbonate surface,” *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 14, no. 8, pp. 16303–16320, 2013, doi: 10.3390/IJMS140816303.
- [63] A. Bismarck, W. Brostow, R. Chiu, H. E. Hagg Lobland, and K. K. C. Ho, “Effects of surface plasma treatment on tribology of thermoplastic polymers,” *Polym. Eng. Sci.*, vol. 48, no. 10, pp. 1971–1976, Oct. 2008, doi: 10.1002/PEN.21103.
- [64] F. L. S. Cuppo, A. García-Valenzuela, and J. A. Olivares, “Influence of surface roughness on the diffuse to near-normal viewing reflectance factor of coatings and its consequences on color measurements,” *Color Res. Appl.*, vol. 38, no. 3, pp. 177–187, Jun. 2013, doi: 10.1002/COL.20752.
- [65] “Physics Tutorial: Specular vs. Diffuse Reflection.”
<https://www.physicsclassroom.com/class/refln/Lesson-1/Specular-vs-Diffuse-Reflection> (accessed May 28, 2022).
- [66] P. Panjan, A. Drnovšek, P. Gselman, M. Čekada, and M. Panjan, “Review of

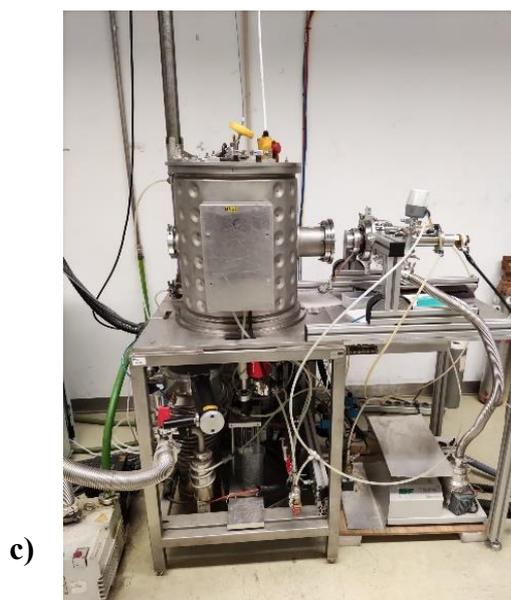
- Growth Defects in Thin Films Prepared by PVD Techniques,” *Coatings 2020*, Vol. 10, Page 447, vol. 10, no. 5, p. 447, May 2020, doi: 10.3390/COATINGS10050447.
- [67] E. Camacho-Espinosa, A. I. Oliva-Avilés, and A. I. Oliva, “Effect of the Substrate Cleaning Process on Pinhole Formation in Sputtered CdTe Films,” *J. Mater. Eng. Perform.*, vol. 26, no. 8, pp. 4020–4028, Aug. 2017, doi: 10.1007/S11665-017-2842-0/FIGURES/9.
- [68] “Entendendo o Espaço de Cor L*a*b* | Konica Minolta Sensing.”
https://sensing.konicaminolta.us/br/blog/entendendo-o-espaco-de-cor-lab/?fbclid=IwAR07Ndb8utAZu8t-m_PjWioZ-cxO9jyfbBqRO4Vd-w-Wm6J4uwjCEiCE6c4 (accessed Jun. 05, 2022).
- [69] “Código de Cor Hex Crômio.”
<https://encycolorpedia.pt/c6c8c9?fbclid=IwAR269gjbUxmPmcVPI7f01QpjuZB8MUjz5R1Z-3DTvWfYwUwR0CN8TYj46g> (accessed Sep. 03, 2022).
- [70] M. Leimbach, C. Tschaar, D. Zapf, M. Kurniawan, U. Schmidt, and A. Bund, “Relation between Color and Surface Morphology of Electrodeposited Chromium for Decorative Applications,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 166, no. 6, pp. D205–D211, 2019, doi: 10.1149/2.0871906jes.
- [71] J. Park, J. Jin, J. Wan Kim, and J. A. Kim, “Measurement of thickness profile and refractive index variation of a silicon wafer using the optical comb of a femtosecond pulse laser,” *Opt. Commun.*, vol. 305, pp. 170–174, Sep. 2013, doi: 10.1016/J.OPTCOM.2013.03.055.
- [72] M. A. Hopcroft, W. D. Nix, and T. W. Kenny, “What is the Young’s modulus of silicon?,” *J. Microelectromechanical Syst.*, vol. 19, no. 2, pp. 229–238, Apr. 2010, doi: 10.1109/JMEMS.2009.2039697.
- [73] P. H. Mayrhofer, G. Tischler, and C. Mitterer, “Microstructure and mechanical/thermal properties of Cr–N coatings deposited by reactive unbalanced magnetron sputtering,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 142–144, pp. 78–84, Jul. 2001, doi: 10.1016/S0257-8972(01)01090-8.
- [74] “Tabela Propriedades Crômio.”
<http://www.mit.edu/~6.777/matprops/chromium.htm?fbclid=IwAR19C5FdaSqqgiYDRZ5yRO88MIzhFVZ71OI5da5zh1BvMkvPiPrbouDvqiU> (accessed Sep. 03, 2022).

- [75] A. Schiavi *et al.*, “Comparison between tensile properties and indentation properties measured with various shapes indenters of Copper-Chromium-Zirconium alloy at macroscale level,” *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 1065, no. 6, Nov. 2018, doi: 10.1088/1742-6596/1065/6/062010.
- [76] M. Fellah *et al.*, “Thermal treatment effect on structural and mechanical properties of Cr–C coatings,” *Trans. Inst. Met. Finish.*, vol. 96, no. 2, pp. 79–85, Mar. 2018, doi: 10.1080/00202967.2018.1424403.

ANEXO A – EQUIPAMENTO E PORTA SUBSTRATOS

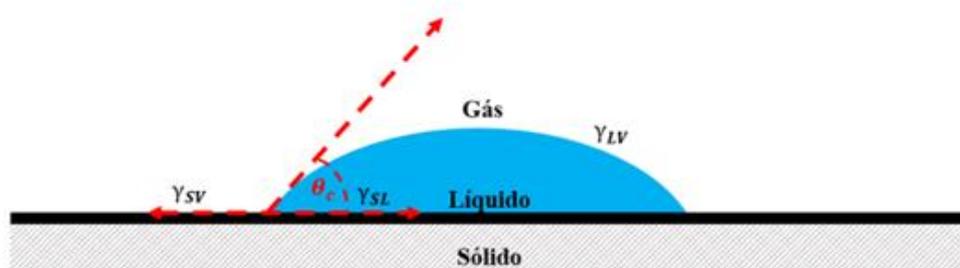


a) Com os substratos. b) Com o Si usado para medir as tensões residuais e com a fita medidora de temperatura.



c) Equipamento de pulverização catódica usado.

ANEXO B – ÂNGULO DE CONTACTO DE UMA GOTA DE ÁGUA NUMA SUPERFÍCIE SÓLIDA IDEAL

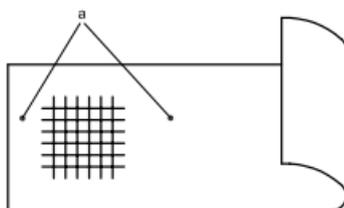


γ_{SV} – energia livre da interface sólido-vapor; γ_{SL} – energia de superfície da interface sólido-líquido; γ_{LV} – energia livre da interface líquido-vapor) [45].

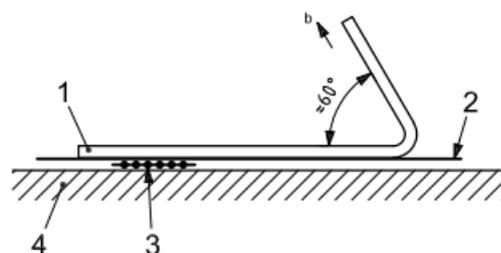
ANEXO C – NORMA ISO 2409

Table 1 — Classification of test results

Classification	Description	Appearance of surface of cross-cut area from which flaking has occurred (Example for six parallel cuts)
0	The edges of the cuts are completely smooth; none of the squares of the lattice is detached.	—
1	Detachment of small flakes of the coating at the intersections of the cuts. A cross-cut area not greater than 5 % is affected.	
2	The coating has flaked along the edges and/or at the intersections of the cuts. A cross-cut area greater than 5 %, but not greater than 15 %, is affected.	
3	The coating has flaked along the edges of the cuts partly or wholly in large ribbons, and/or it has flaked partly or wholly on different parts of the squares. A cross-cut area greater than 15 %, but not greater than 35 %, is affected.	
4	The coating has flaked along the edges of the cuts in large ribbons and/or some squares have detached partly or wholly. A cross-cut area greater than 35 %, but not greater than 65 %, is affected.	
5	Any degree of flaking that cannot even be classified by classification 4.	—



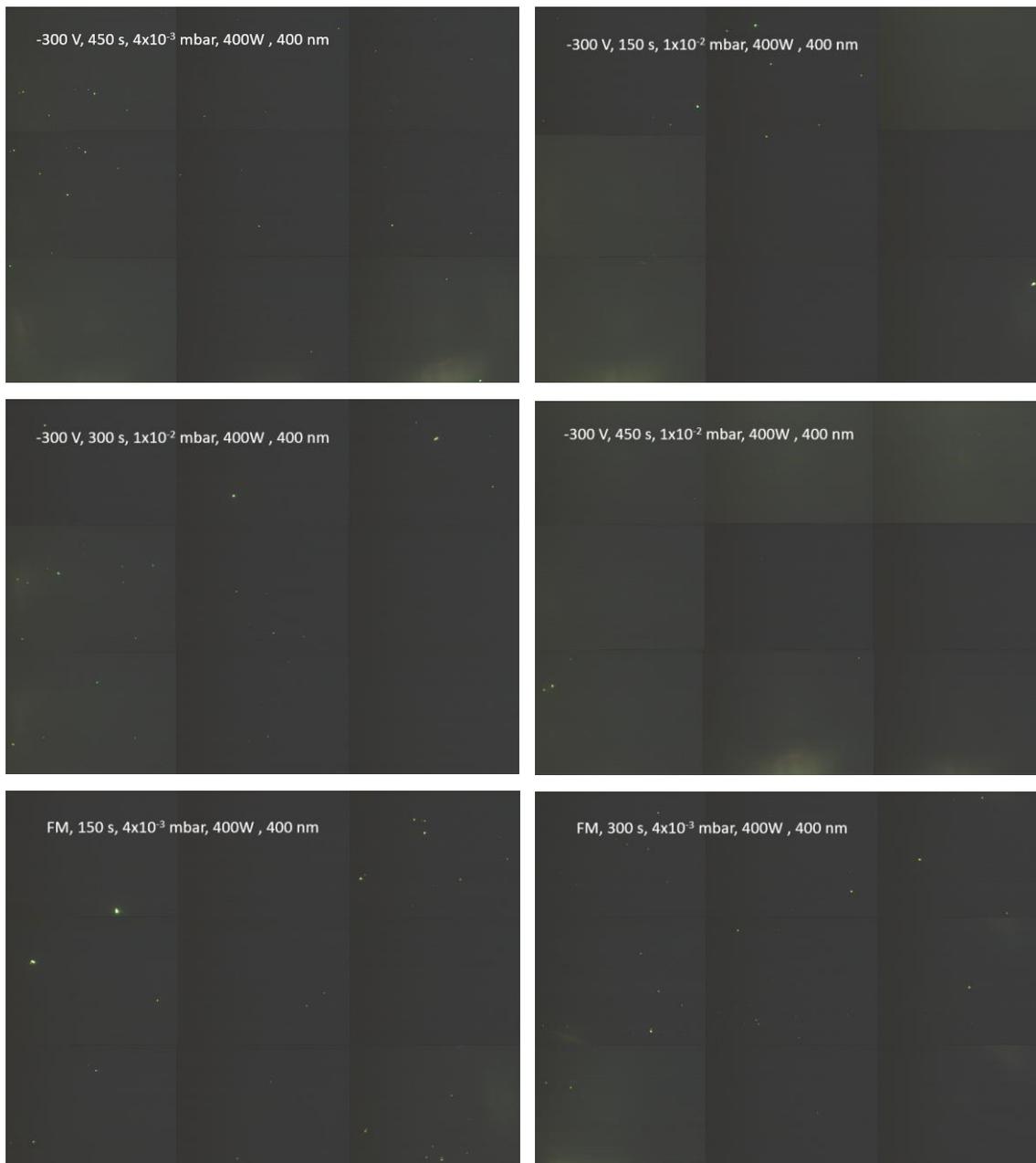
a) Position of adhesive tape with respect to grid

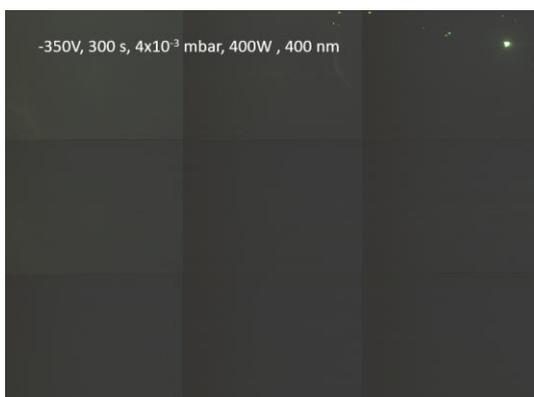
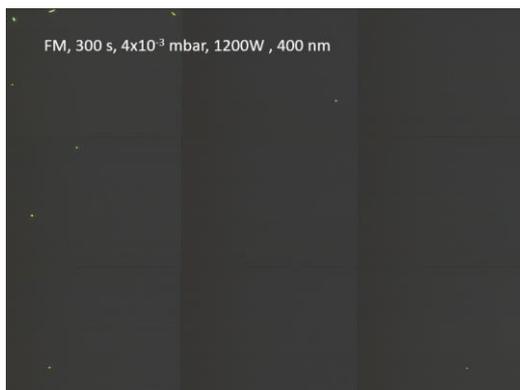
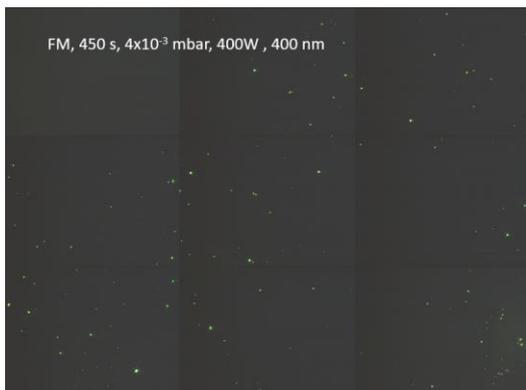


b) Position immediately prior to removal from grid

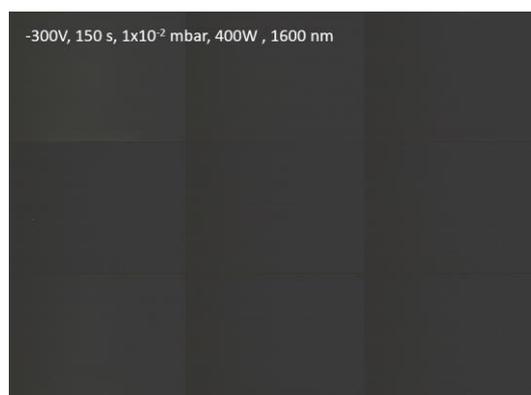
ANEXO D – ANÁLISE DE SUPERFÍCIE: *PINHOLES*

Seleção do Plasma Etching: PCB





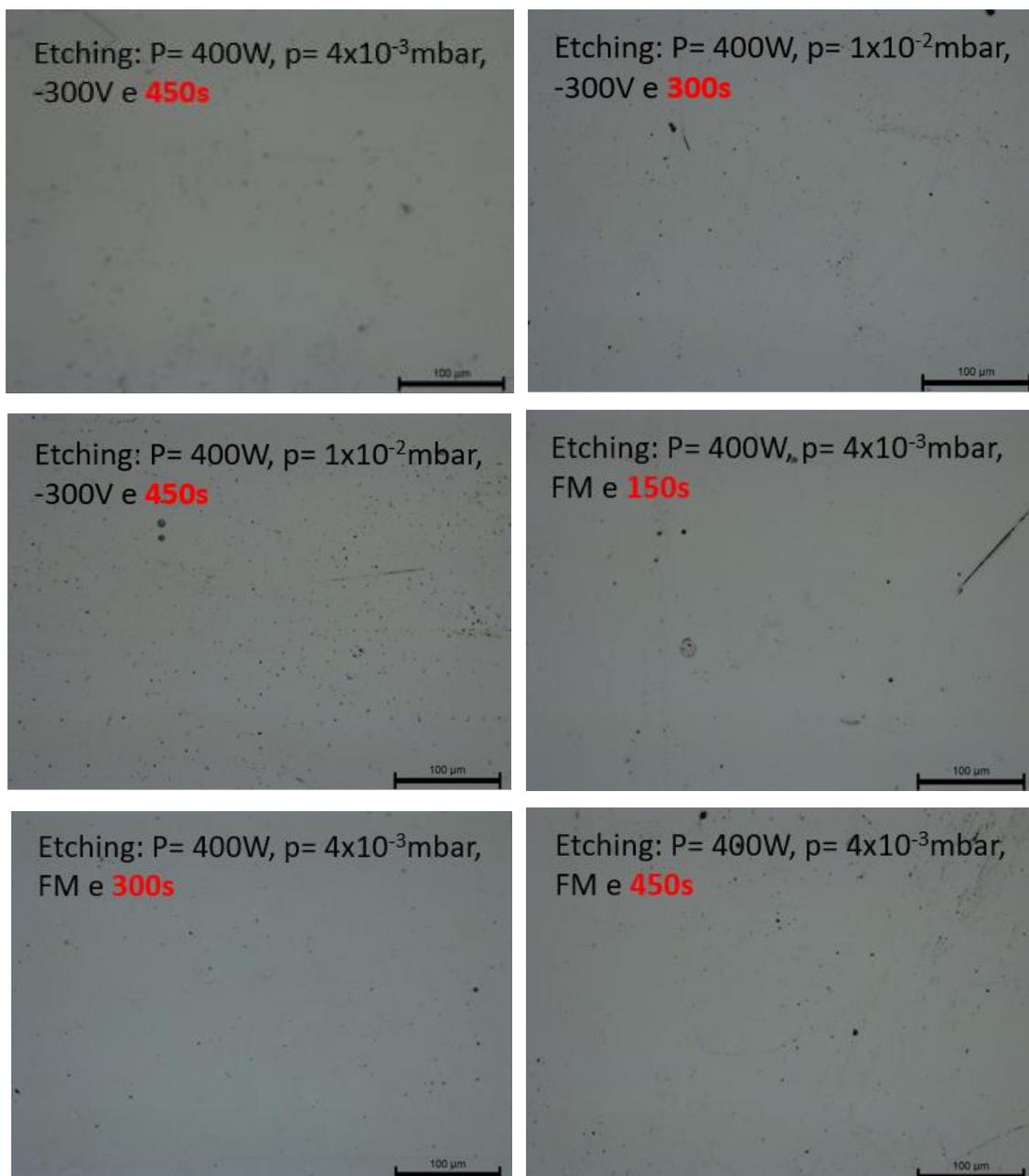
Otimização da Camada de Crómio: PCB

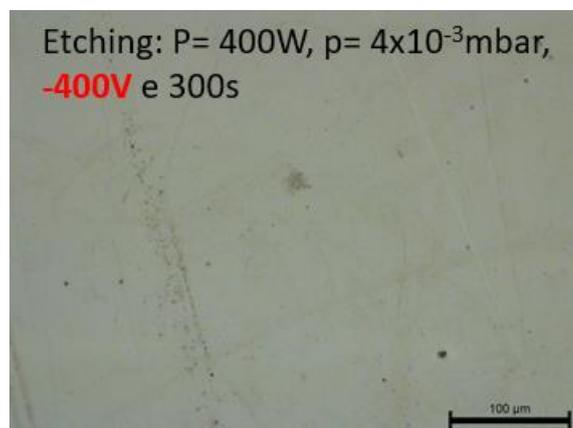
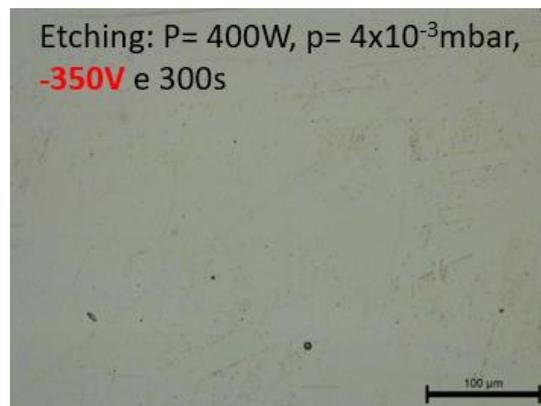
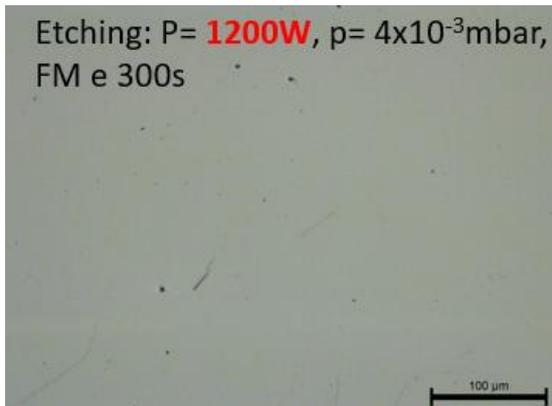




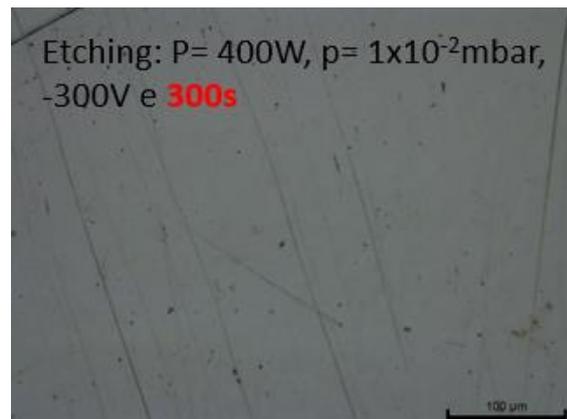
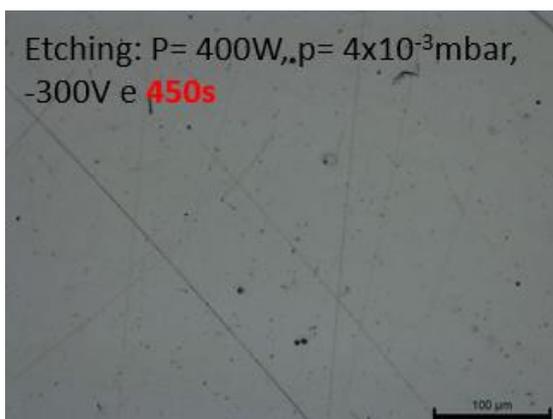
ANEXO E – ANÁLISE DE SUPERFÍCIE: FISSURAÇÃO

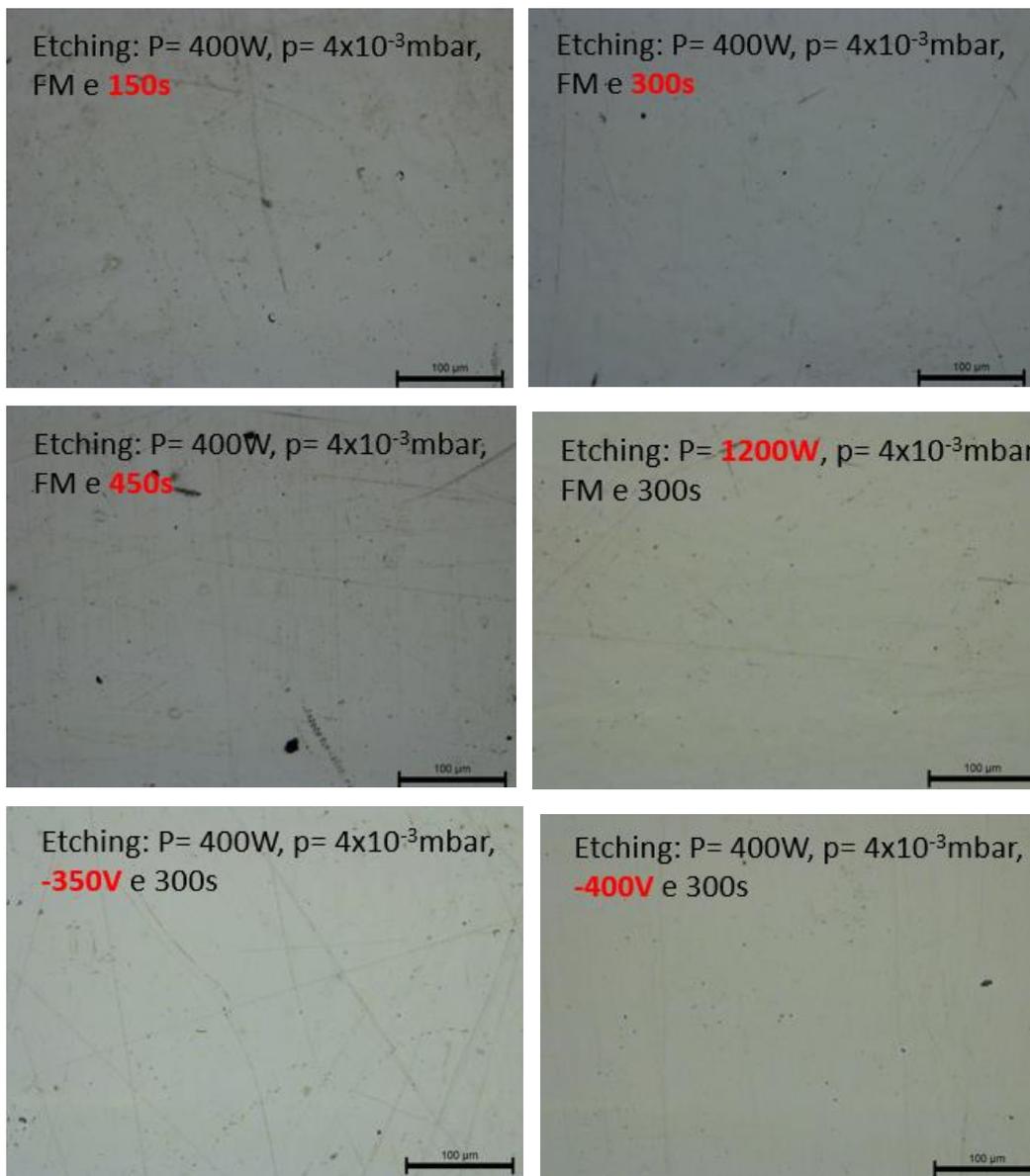
Seleção do Plasma Etching: PCB



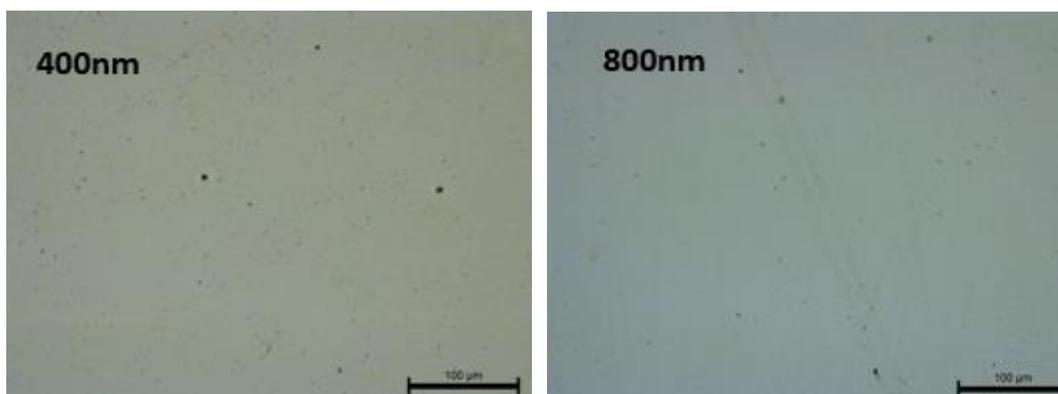


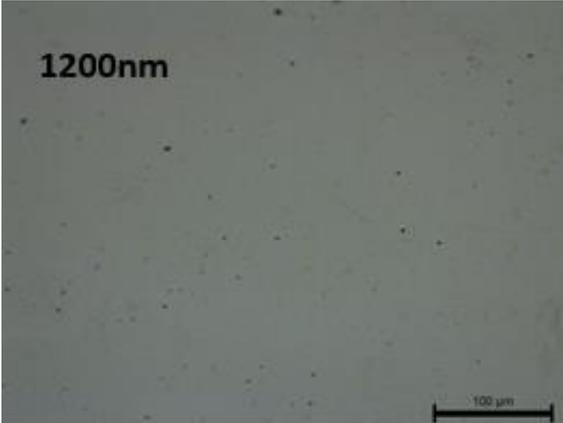
Seleção do Plasma Etching: PCW





Otimização da Espessura: PCB





Otimização de Espessura: PCW

