

Propriedades Mecânicas de Revestimentos Nanolaminados e Nanoestruturados de ZrO_2/Al_2O_3 para Aplicações de Desgaste a Alta Temperatura

A. Portinha¹, V. Teixeira¹, J. O. Carneiro¹, S. N. Dub², R. Shmege², H. Fonseca¹

¹ GRF-Grupo de Revestimentos Funcionais, Departamento de Física, Universidade do Minho, Campus de Azurém, 4800-058 Guimarães, Portugal

² Institute for Superhard Materials, Department No.11, 2 Avtozavodskaya St., Kiev, 04074 Ukraine
vasco@fisica.uminho.pt tel: 253510465 fax: 253510401

ABSTRACT: Zirconia (ZrO_2) is a material with increasing interest for technological and scientific applications, due to its combination of properties. When total or partially stabilized it can be used as bulk material or as protective coatings at high temperature, even above 1000°C. In particular, the coatings that we present in this work reveal promising for many technological applications where the chemical stability combined with wear resistance and high hardness are important for high temperature applications. The aim of this work is to present and to discuss the mechanical properties (such as hardness, modulus of elasticity, residual stresses and adhesion) of nanolayered and nanostructured ZrO_2/Al_2O_3 coatings deposited by reactive Physical Vapour Deposition (PVD). The stabilized zirconia presents some advantages towards alumina possessing higher mechanical resistance combined with higher resistance to fracture. Moreover, when produced in a nanolayered structure have similar hardness and in some cases superior than alumina.

This work presents two kind of coatings: ZrO_2/Al_2O_3 coatings with a nanolayered structure that have been grown with different thickness of each nanolayer (3/3.5, 6/7 and 12/14 nanometers for each layer of ZrO_2/Al_2O_3 respectively) and $ZrO_2Al_2O_3$ nanostructured coatings where the percentage (wt%) of Al_2O_3 was changed between 1,7 and 9,1 wt% in order to stabilize the high temperature tetragonal phase of the zirconia at room temperature.

The hardness and modulus of elasticity had been determined by nanoindentation tests using a Berkovich indenter for loads between 5 mN and 120 mN. At the lowest loads measurements reveals only the coatings properties where as at high loads the influence of both, coatings plastic behaviour and the substrate influence in mechanical properties are observed. For the nanolayered coatings and after heat treatment the hardness increases until 24 GPa, for the coatings grown with 12/14 nanometers of thickness for each nanolayer. Residual stresses have been determined using the Stoney equation and using Raman Spectroscopy measurements. All coatings present an increase of the residual stresses in compression after heat treatment. The adhesion of the nanolayered coatings was also evaluated by scratch-test measurements.

Keywords: zirconia, mechanical properties, nanolayered coatings, hardness, nanoindentation, scratch test, adhesion, PVD, ZrO_2/Al_2O_3 .

RESUMO: A zirconia (ZrO_2) é um material, que devido às suas propriedades é considerado de elevado interesse quer para aplicações tecnológicas quer a nível científico. Quando total ou parcialmente estabilizada tem inúmeras aplicações a alta temperatura, tanto na forma de material estrutural como na forma de revestimento (inclusive acima de 1000°C).

Em particular os revestimentos que apresentamos com este trabalho mostram-se promissores para muitas aplicações tecnológicas onde a estabilidade química aliada à resistência ao desgaste e elevada dureza são requisitos importantes em aplicações a alta temperatura.

Este trabalho visa apresentar e discutir as propriedades mecânicas (tais como dureza, módulo de elasticidade, tensões residuais e adesão) de revestimentos nanolaminados e nanoestruturados de ZrO_2/Al_2O_3 produzidos por Deposição Física de Vapores (PVD) reactiva em magnetron. A zirconia estabilizada apresenta algumas vantagens relativamente à alumina pois possui uma maior resistência mecânica aliada a uma maior resistência à fractura. Aliado a estas propriedades estes revestimentos quando produzidos com uma estrutura nanolaminada apresentam durezas da mesma ordem e em alguns casos superiores à alumina. Os revestimentos produzidos são de dois tipos; revestimentos nanolaminados de ZrO_2/Al_2O_3 em que se variou a espessura das nanocamadas (3/3.5, 6/7 and 12/14 nanómetros de espessura para cada nanocamada respectivamente) e revestimentos nanoestruturados de $ZrO_2Al_2O_3$ onde se variou a percentagem em massa (wt%) de Al_2O_3 entre 1,7 e 9,1 wt% de forma a estabilizar a fase tetragonal de alta temperatura da zirconia à temperatura ambiente.

A dureza e módulo de elasticidade foram determinados recorrendo a testes de nanoindentação com indentedor Berkovich utilizando cargas desde 5 mN até 120 mN. Para as cargas mais baixas mediram-se apenas as propriedades dos revestimentos enquanto que para as cargas mais elevadas se observou o comportamento plástico dos revestimentos bem como a influência dos substratos nas propriedades mecânicas obtidas. Para os revestimentos nanolaminados e após tratamento térmico a dureza obtida aumenta até cerca de 24 GPa, no caso do revestimento com 12/14 nanómetros de espessura para cada nanocamada.

As tensões residuais foram determinadas utilizando a equação de Stoney e também recorrendo a medidas de Espectroscopia Raman, revelando um aumento das tensões residuais em compressão após tratamento térmico.

Foi ainda avaliada a aderência dos revestimentos nanolaminados recorrendo ao teste de indentação deslizante “scratch-test”.

Palavras chave: zirconia, propriedades mecânicas, revestimentos nanolaminados, dureza, nanoindentação, “scratch test”, aderência, PVD, ZrO_2/Al_2O_3

1. Introdução

As propriedades mecânicas superficiais de muitos materiais podem ser melhoradas através da deposição de revestimentos apropriados, em especial se o objectivo for melhorar a dureza, coeficiente de atrito, resistência ao desgaste, estabilidade a alta temperatura, etc; assim é importante garantir uma boa aderência entre o substrato e o revestimento.

As interacções mecânicas dos componentes revestidos podem provocar deformações importantes nos revestimentos e desta forma afectar ou condicionar significativamente o seu comportamento tribológico. Assim, é muito importante quantificar a resistência mecânica dos materiais susceptíveis de sofrer danos específicos. Tendo em conta estas condições, a avaliação da dureza, módulo de elasticidade, trabalho de indentação e aderência é de extrema importância e têm vindo a ser devidamente medidas e quantificadas por nanoindentação e teste de indentação deslizante “scratch-test” [1-4].

O uso de revestimentos cerâmicos é indispensável em aplicações onde é importante a resistência ao desgaste e o baixo coeficiente de atrito a altas temperaturas para o bom desempenho dos componentes, tais como motores de aviões ou automóveis. No caso particular de óxidos cerâmicos duros, o seu interesse aumentou desde que requisitos como a estabilidade a alta temperatura, coeficiente de atrito e estabilidade química foram exigidos a determinados componentes de forma a melhorar o desempenho dos componentes ou mecanismos revestidos.

Os revestimentos de alumina-zirconia ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$) são uma solução com elevado potencial para garantir os requisitos atrás referidos. Depositando revestimentos nanoestruturados de ZrO_2 com óxido de Al_2O_3 [5-8], ou então produzindo revestimentos destes óxidos com uma estrutura nanolaminada, é possível estabilizar as fases de alta temperatura da zirconia (cúbica - c e tetragonal - t) à temperatura ambiente sem recorrer aos processos habituais utilizando dopantes, como descrito na literatura [9-11]. A estabilização da zirconia com alumina é obtida através da diminuição do tamanho médio do grão, ou seja, depositando pequenos cristais de zirconia com tamanhos menores que 6 nm [9,12]. A alumina e a zirconia são dois materiais que não formam uma solução sólida mas a adição de alumina à zirconia altera a estabilidade desta última por constrangimento dos cristais de ZrO_2 quando embebidos numa matriz rígida de Al_2O_3 , pois a alumina tem um módulo de elasticidade cerca de duas vezes superior ao da zirconia [8].

Recorrendo a ensaios de nanoindentação e testes de indentação deslizante, este trabalho estuda as propriedades mecânicas dos revestimentos nanoestruturados e nanolaminados de $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ relacionando-as com a sua estrutura e microestrutura.

2. Detalhes experimentais

Os revestimentos nanoestruturados de $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e nanolaminados de $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ foram depositados por Deposição Física de Vapores (PVD) reactiva em magnetrão

recorrendo a alvos metálicos puros (Zr e Al) de modo a estabilizar a fase tetragonal de alta temperatura da zirconia à temperatura ambiente. Utilizaram-se como substratos, ligas de alta temperatura à base de níquel, nomeadamente Inconel 738LC e Hastelloy X. Todos os revestimentos foram depositados a uma distância entre alvo e substrato constantes de 60 mm. Os substratos foram polidos com lixas de granulometria crescente até uma suspensão de diamante de 1 μm e limpos em ultra-sons antes da deposição. Antes da deposição, levou-se a pressão da câmara até 2×10^{-4} Pa.

Tabela 1. Parâmetros de deposição dos revestimentos nanoestruturados de $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

| Revestimentos nanoestruturados de $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ | | | | |
|--|--------------------|--------------------|------------|--------------------|
| CÓDIGO / PARÂMETROS | ZrAl2 | ZrAl6 | ZrAl7 | ZrAl8 |
| Corrente (A) | 2.86 | | | |
| Potência RF para o Al (W) | 600 | | | |
| Pressão de base (Pa) | $>10^{-4}$ | 6×10^{-5} | $>10^{-4}$ | 7×10^{-5} |
| Temp. de deposição (°C) | 250 | 350 | 350 | 100 |
| Pressão de trabalho (Pa) | 6×10^{-1} | | | |
| Polarização “Bias” (V) | -50 | | -70 | -50 |
| Espessura (nm) | 1200 | 1350 | 760 | 1280 |
| %Wt de Al_2O_3 | 9,1 | | | |
| Tensões residuais σ (GPa) | -0,89 | 0,64 | -3,4 | 0,59 |

Tabela 2. Parâmetros de deposição dos revestimentos nanolaminados de $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

| Revestimentos nanolaminados de $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ | | | |
|---|----------------------|---------|--------|
| CÓDIGO / PARÂMETROS | Z3A3 | Z6A7 | Z12A14 |
| Temperatura de deposição (°C) | 300 | | |
| Pressão de trabalho (Pa) | 6×10^{-1} | | |
| Pressão de Oxigénio (ZrO_2) (Pa) | 5.8×10^{-2} | | |
| Pressão de Oxigénio (Al_2O_3) (Pa) | 7.8×10^{-2} | | |
| Pressão de base (Pa) | 2×10^{-4} | | |
| Potência de deposição (W) | 1000 | | |
| Polarização “Bias” (V) | -50 | | |
| Numero de camadas | 375/375 | 188/188 | 94/94 |
| Espessura total do revestimento (nm) | 2440 | 2440 | 2440 |
| Espessura de cada nanocamada (nm) | 3/3.5 | 6/7 | 12/14 |

Para a deposição dos revestimentos nanoestruturados os substratos foram colocados em rotação contínua em frente aos dois alvos, estando estes a depositar em simultâneo, enquanto que para a deposição dos revestimentos com uma estrutura nanolaminada de multicamada os substratos foram animados de um movimento de rotação parando em frente a cada alvo por um determinado período de tempo, de modo a depositar-se a nanocamada correspondente (a determinação da espessura do filme é calculada com base na taxa de

deposição de cada material). Todos os parâmetros de deposição dos revestimentos produzidos estão listados nas tabelas 1 e 2.

A dureza e módulo de elasticidade foram calculados a partir dos dados recolhidos nos testes de nanoindentação com recurso a um Nanodurímetro II (MTS Systems, Oak Ridge, EUA) equipado com um indentador Berkovich e utilizando cargas entre os 5 e os 120 mN.

Para os revestimentos nanoestruturados as tensões residuais foram calculadas através da equação de Stoney após a medida dos raios de curvatura dos substratos antes e após a deposição. No caso dos revestimentos nanolaminados, utilizou-se também a equação de Stoney para os revestimentos após a deposição enquanto que após tratamento térmico a 1000 °C as tensões residuais foram determinadas recorrendo a medidas de Difrração Raios – X (XRD) e de microscopia Raman.

Os testes de adesão foram efectuados recorrendo a um micro “scrath tester” (Sebastian Five-A, Quad Group) equipado com um sensor acústico de modo a detectar ondas acústicas com frequências entre os 50 e os 400 kHz de acordo com a normalização [13]. Durante o teste fez-se deslizar uma ponta de diamante sobre os revestimentos com um incremento de carga normal de 100 N/min e uma velocidade de deslizamento de 10 mm/min.

3. Resultados e Discussão

A deformação plástica de materiais cristalinos ocorre principalmente por movimentos de deslocação quando sujeitos a cargas aplicadas. Tem sido referido na literatura que se pode melhorar a dureza dos revestimentos com altas tensões residuais compressivas ou utilizando uma estrutura nanoestruturada fazendo crescer nanocristalites de um determinado material embebidas em matrizes de materiais amorfos (como por exemplo: TiN em Si₃N₄ amorfo e ZrO₂ em Al₂O₃ amorfa) ou então produzindo estruturas nanolaminadas de materiais com propriedades elásticas dispares (por exemplo: ZrO₂/Al₂O₃) [14-18].

Com vista a obterem-se revestimentos com boas propriedades mecânicas e capazes de suportarem altas temperaturas mantendo a sua estabilidade estrutural e química este trabalho apresenta as propriedades mecânicas de revestimentos nanoestruturados de ZrO₂Al₂O₃ e nanolaminados de ZrO₂/Al₂O₃, verificando melhoramentos na dureza e módulo de elasticidade combinando uma estrutura de multicamadas de ZrO₂/Al₂O₃ aliada a um grande plano compressivo de tensões residuais resultante de um tratamento térmico.

As propriedades mecânicas de revestimentos finos tais como a dureza (H) e módulo de elasticidade (E) têm vindo a ser largamente estudadas utilizando técnicas de nanoindentação, as quais permitem a partir das mesmas curvas de carga-deslocamento experimentais calcular os valores da dureza e módulo de elasticidade dos revestimentos eliminando o efeito dos substratos [1,2].

Utilizando um indentador Berkovich, a dureza e o módulo de elasticidade dos revestimentos pode ser calculado a partir das curvas experimentais de carga deslocamento de acordo com a teoria de Oliver – Pharr [1]:

$$H = \frac{P_{max}}{A_c} \quad (1)$$

onde P_{max} é a carga máxima aplicada A_c é a área de contacto projectada para o ponto de carga máxima a qual pode ser determinada pela equação [1]:

$$A_c = 24.56 h^2 + C_1 h + C_2 h^{1/2} + C_3 h^{1/4} + \dots + C_8 h^{1/128} \quad (2)$$

onde h é a profundidade de contacto do indentador e $C_1 \dots C_8$ são constantes determinadas por procedimentos de ajuste das curvas de carga-deslocamento. O módulo de elasticidade do revestimento (E) pode ser calculado a partir de:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \quad (3)$$

onde E_r é o módulo de elasticidade reduzido, ν e ν_i são os coeficientes de Poisson do revestimento e do indentador respectivamente. Para um indentador de diamante as constantes elásticas são $E_i = 1141$ GPa and $\nu_i = 0.07$ [19].

De maneira a monitorizar a profundidade média de contacto do indentador durante os testes de nanoindentação, foi utilizado o procedimento sugerido por Novikov and Dub [20,21], uma vez que o Nano Indentador II utilizado não tem a opção de avaliação da rigidez em contínuo.

3.1. Revestimentos nanoestruturados de ZrO₂Al₂O₃ – Tensões residuais, Nanodureza e Módulo de Elasticidade.

As tensões residuais σ foram calculadas recorrendo a medidas dos raios de curvatura e utilizando a equação de Stoney [22,23]:

$$\sigma = -\frac{E_s t_s^2}{6(1-\nu_s) t_f} \times \left(\frac{1}{R_a} - \frac{1}{R_b} \right) \quad (4)$$

onde $E_s/(1-\nu_s)$ é o módulo biaxial do substrato, t_s e t_f são as espessuras do substrato e do revestimento respectivamente; R_a é o raio de curvatura após a deposição e R_b o raio de curvatura antes da deposição.

As tensões residuais estão listadas na tabela 1, e verifica-se um aumento da tensão residual de compressão à medida que se aumenta a temperatura de deposição, embora a amostra ZrAl6 apresente uma tensão residual positiva (de tracção) que se pensa ser devido a efeitos de relaxação após a deposição. A tensão residual de compressão de maior intensidade (-3,4 GPa) foi verificada para os revestimentos depositados a 350° C e com um bias de -70 V que se deve a uma maior densificação da estrutura dos revestimentos devido a uma maior mobilidade atômica e bombardeamento do revestimento em crescimento por iões de Ar⁺, dos quais alguns se incorporam também na estrutura cristalina dos revestimentos criando defeitos e desarranjos cristalinos que promovem o aumento das tensões residuais.

Na figura 1 estão representados os valores da dureza (H) e do módulo de elasticidade (E) calculados a partir das curvas de carga-descarga resultantes das medidas de nanodureza efectuadas para uma carga máxima de 5 mN, de forma a garantir que as medidas estão isentas do efeito dos substratos.

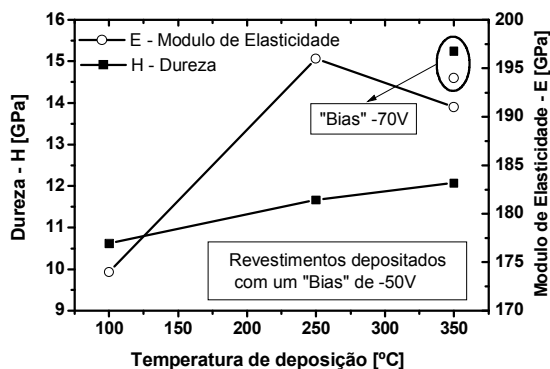


Fig. 1. Evolução da dureza e módulo de elasticidade com a temperatura e polarização negativa dos substratos (“bias”) para os revestimentos nanoestruturados de $ZrO_2Al_2O_3$.

Os resultados mostram um aumento dos valores da dureza com o aumento da temperatura de deposição e com o aumento da polarização negativa dos substratos. O valor mais elevado da dureza atingiu cerca de 15,3 GPa para os revestimentos depositados a 350°C e -70 V de polarização. Os valores do módulo de elasticidade apresentam um ligeiro aumento com o aumento da temperatura de deposição e com o aumento da polarização negativa dos substratos.

O aumento da dureza e módulo de elasticidade dos revestimentos com a temperatura de deposição e polarização negativa dos substratos justifica-se por uma maior densificação e compacticidade devido a uma maior mobilidade atômica durante o crescimento e devido ao bombardeamento com iões de Ar^+ . Estes resultados estão de acordo com outros estudos, pois os maiores valores da dureza são das amostras com maiores tensões residuais de compressão e também para os revestimentos com menor tamanho de grão e rugosidade superficial como demonstrado anteriormente [3].

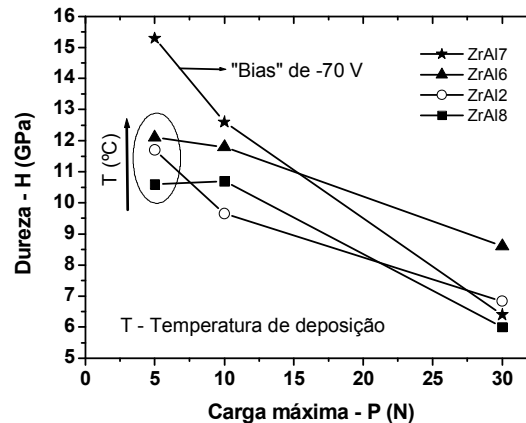


Fig. 2. Variação da dureza com a carga máxima de indentação aplicada.

Na figura 2 apresenta-se a evolução da dureza para os vários revestimentos nanoestruturados de $ZrO_2Al_2O_3$ estudados em função da carga máxima de indentação.

Todas as amostras apresentam um comportamento semelhante, caracterizado por um decréscimo dos valores da dureza à medida que se aumenta o valor da carga máxima de indentação. Este efeito relaciona-se com a contribuição da dureza do substrato para o valor total medido que vai aumentando com a carga máxima, pois as medidas efectuadas para as cargas de 30 mN atingiram profundidades de indentação acima de 10 a 15% da espessura total dos revestimentos. Acima destas profundidades os valores da dureza medidos contemplam o somatório da contribuição do revestimento e da do substrato que neste caso tem valores de dureza bastante inferiores.

3.2 – Revestimentos nanolaminados de ZrO_2/Al_2O_3 – Tensões residuais, Nanodureza e Módulo de Elasticidade.

O módulo de elasticidade, E é uma propriedade mecânica dos materiais estando directamente relacionada com a rigidez e dureza dos materiais: quanto maior o valor E de um material maior é a sua rigidez. Contudo, uma elevada rigidez não significa grande capacidade do material ser deformado ou para absorver energia sem sofrer ruptura. Por exemplo, materiais frágeis são resistentes mas em geral têm fraca capacidade de deformação. Isto está de acordo com os nossos resultados, pois pode se relacionar a fragilização dos revestimentos com o decréscimo da sua aderência.

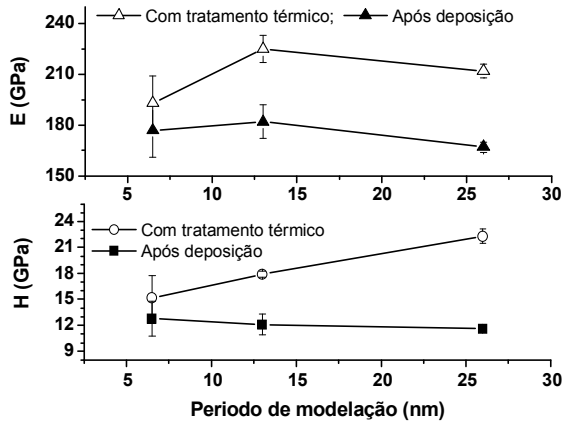


Fig. 3. Evolução da dureza e módulo de elasticidade com o período de modulação para os revestimentos nanolaminados de ZrO_2/Al_2O_3 como depositados e após tratamento térmico a 1000 °C.

Na figura 3 estão representados os valores da dureza e módulo de elasticidade dos revestimentos nanolaminados de ZrO_2/Al_2O_3 , ambos calculados utilizando as curvas de carga-descarga resultantes das medidas de nano dureza efectuadas para uma carga máxima de 30 mN. Para as amostras sem tratamento térmico, tanto a dureza (H) como o módulo de elasticidade (E) apresentam um ligeiro decréscimo com o aumento do período de modulação (soma da espessura de uma nanocamada de ZrO_2 com a de uma Al_2O_3) e para maiores tamanhos de grão.

O aumento da dureza para menores tamanhos de grão está de acordo com outros estudos apresentados na literatura [24-26].

Após o tratamento térmico, verificou-se um aumento significativo da dureza e do módulo de elasticidade. A dureza aumentou significativamente com o aumento do período de modulação, em particular para os revestimentos Z12A14 onde o valor da dureza calculado atingiu quase o dobro (24 GPa) do valor destes após a deposição.

Observou-se também que o aumento da dureza está acompanhado por um aumento das tensões residuais compressivas como se pode verificar pelos valores das tensões residuais apresentados na tabela 3. Os revestimentos após a deposição apresentam tensões residuais de baixa intensidade, mas após o tratamento térmico estas alteram-se para valores elevados em estado de compressão (da ordem dos -4 GPa). Este aumento significativo das tensões residuais de compressão está relacionado com a componente térmica da tensão residual devido aos diferentes coeficientes de expansão térmica do revestimento e do substrato.

O elevado valor da dureza registado para os revestimentos Z12A14 está relacionado com as elevadas tensões residuais de compressão. Esse elevado valor pode dever-se também à não variação do tamanho de grão após o tratamento térmico para estes revestimentos o que poderá estar relacionado com a diferença de propriedades elásticas entre a alumina e a zirconia. Estas diferenças de propriedades também se verificam para os restantes revestimentos, mas talvez, devido às menores espessuras das nanocamadas não tenham o mesmo efeito.

Foram também realizados testes de nanoindentação para cargas máximas mais elevadas (50 e 120 mN). Da análise da tabela 3 verifica-se que a dureza dos revestimentos nanolaminados começou a diminuir para as cargas maiores devido à contribuição de um substrato mais macio. Esta

Tabela 3. Dureza e tensões residuais dos revestimentos nanolaminados de ZrO_2/Al_2O_3 , após a deposição e após tratamento térmico a 1000 °C.

| Condição | Carga Máxima (mN) | Dureza (GPa) | | | | Tensões Residuais (GPa) | | |
|------------------------|-------------------|--------------|-------|-------|------|-------------------------|------|-------|
| | | 5 | 30 | 50 | 120 | DT* | XRD | Raman |
| Após deposição | Z3A3 | 11,96 | 12,78 | 9,5 | 6,32 | 0,5 | - | - |
| | Z6A7 | 11,9 | 12,1 | 8,9 | 6,2 | -0,4 | - | - |
| | Z12A14 | 14,13 | 11,6 | 8,29 | 7,91 | -0,2 | - | - |
| Com tratamento térmico | Z3A3 | 15,59 | 15,18 | 11,04 | 5,36 | | -3,4 | -3,7 |
| | Z6A7 | 14,9 | 17,9 | 13,55 | 9,26 | | -3,8 | -3,6 |
| | Z12A14 | 23,98 | 22,31 | 15,91 | 8,5 | | -4,2 | -4,9 |

*DT – Técnica de deflexão, baseada na mediada dos raios de curvatura antes e após a deposição e calculada utilizando a equação 4.

diminuição verifica-se para todos os revestimentos após a deposição e após tratamento térmico, sendo bastante mais pronunciada para a carga máxima de 120 mN.

Analisando os valores para as cargas de 5 e de 30 mN verifica-se que os valores são similares, embora para a carga de 5 mN em alguns casos os valores da dureza são ligeiramente superiores. Tais diferenças estão relacionadas com o efeito da rugosidade superficial durante a penetração do indentador no material.

3.3. Revestimentos nanolaminados de ZrO_2/Al_2O_3 – Aderência

Os valores de aderência foram estimados como a carga crítica (Lc), avaliada por testes de indentação deslizante “scratch-test”. Os valores da carga crítica foram determinados a partir dos dados experimentais, analisando as curvas da força de fricção e da emissão acústica produzida devido ao deslizamento do indentador e microfissuração do revestimento, complementada com a análise das pistas por microscopia óptica, como reportado na literatura [27]. O ponto de inflexão das curvas de fricção em geral dá-se quando os revestimentos começam a falhar. Observando as pistas de deslizamento ao microscópio em

conjunto com as curvas da força de fricção, a carga crítica foi definida como a carga normal no ponto de falha.

Na figura 4 os valores da aderência para os diferentes revestimentos nanolaminados de ZrO_2/Al_2O_3 estudados na condição de como depositados e após tratamento térmico a

1000 °C. Após a deposição os valores da carga crítica são praticamente constantes e tem um valor de aproximadamente 30 N.

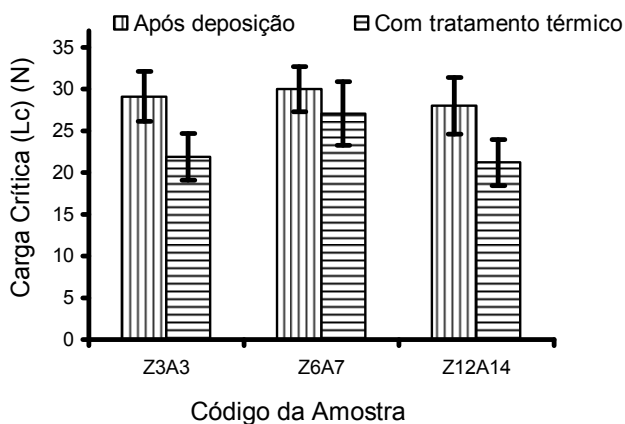


Fig. 4 – Valores da carga crítica (Lc) para os diferentes revestimentos nanolaminados de ZrO_2/Al_2O_3 estudados na condição de como depositados e após tratamento térmico a 1000 °C.

A aderência dos revestimentos nanolaminados diminui após o tratamento térmico e os valores da carga crítica situam-se entre os 21 e os 27 N. Como discutido nos tópicos anteriores, o tratamento térmico promove um aumento dos valores da dureza e do módulo de elasticidade acompanhados de um aumento das tensões residuais de compressão. Este comportamento, pode explicar em parte o decréscimo da carga crítica devido ao efeito de fragilização dos revestimentos (perda de tenacidade). Outro efeito poderá estar relacionado com algumas alterações na interface entre o revestimento e o substrato devido ao crescimento de um óxido fino na interface.

No caso dos revestimentos nanoestruturados de ZrO_2/Al_2O_3 não se efectuaram testes de indentação deslizando para avaliar a sua aderência, embora esta tenha sido avaliada qualitativamente através de testes de nanoindentação efectuados para cargas máximas de 120 mN e não se observou quaisquer tipos de falhas por enrugamento “buckling” ou delaminação dos revestimentos.

4. Conclusão

Foram depositados revestimentos de ZrO_2/Al_2O_3 através de Deposição Física de Vapores (PVD) reactiva em magnetron de forma a estabilizar as fases de alta temperatura da zirconia à temperatura ambiente. Os revestimentos obtidos apresentam como fase principal a tetragonal sendo que a alumina cresce amorfa. Neste trabalho foram avaliadas as propriedades mecânicas de dois sistemas de concepção

destes revestimentos: revestimentos nanoestruturados de ZrO_2/Al_2O_3 , crescendo nanocristalites de ZrO_2 embebidas numa matriz amorfa de Al_2O_3 e revestimentos nanolaminados ZrO_2/Al_2O_3 para diferentes espessuras das nanocamadas, utilizando medidas de nanoindentação e de indentação deslizando.

i) Revestimentos nanoestruturados de ZrO_2/Al_2O_3

Verifica-se um aumento da dureza e das tensões residuais de compressão destes revestimentos com o aumento da temperatura de deposição e com o aumento da polarização negativa dos substratos. A dureza destes revestimentos atinge cerca de 15 GPa para os revestimentos depositados a 350 °C e -70 V de polarização.

ii) Revestimentos nanolaminados ZrO_2/Al_2O_3

As tensões residuais estão relacionadas com a espessura das nanocamadas. Após tratamento térmico, as tensões residuais compressivas aumentam significativamente atingindo valores da ordem dos 4 GPa. As durezas dos revestimentos após a deposição são equivalentes diminuindo ligeiramente com o aumento do período de modulação. No entanto após tratamento térmico, a dureza aumenta para todos os revestimentos e atinge valores da ordem dos 24 GPa para os revestimentos com espessura de 12/14 nm de cada camada de ZrO_2/Al_2O_3 respectivamente. O módulo de elasticidade é quase constante (170 GPa) para todas as amostras após a deposição. Após o tratamento térmico o valor de módulo de elasticidade aumentou para 200 GPa devido ao processo de sinterização.

Observou-se também que, as medidas de nanoindentação com cargas máximas inferiores são as mais fiáveis devido à não contribuição do efeito do substrato nas propriedades calculadas.

A aderência destes revestimentos decresce após o tratamento térmico e a carga crítica obtida situa-se entre os 20 e os 30 N para todos os revestimentos após a deposição e após tratamento térmico.

Agradecimentos

Este trabalho foi financiado pela FCT – Fundação para a Ciência e a Tecnologia, ao abrigo do projecto POCTI/EME/39316/2001: “PVD/COAT – Composite and multilayered protective coatings for efficient energy systems”. A. Portinha agradece a bolsa de Doutoramento atribuída pela FCT.

Referências

- [1] W. C. Olivier and G. M. Pharr, *J. Mater. Res.* V.7 (Nº6) (1992) 1564-1583.
- [2] M. F. Doerner and W. D. Nix, *J. Mater. Res.* V.1 (1986) 43-48.
- [3] A. Portinha, V. Teixeira, J. Carneiro, S.N. Dub, R. Shmegeera, *Rev. Adv. Mat. Sci.* 5 (2003) 34-40.

- [4] M. Ohring, *The Materials Science of Thin Films*, Academic Press Inc., San Diego, (1992).
- [5] V. Teixeira, M. Andritschky, *High Temperature-High-Pressures* 25 (1993) 213.
- [6] H. G. Scott, *J. Mat. Sci.* 10 (1975) 15227.
- [7] P. Gao, L. J. Meng, M.P dos Santos, V. Teixeira, M. Andritschky, *Applied Surface Science* 173 (2001) 84-90.
- [8] S. B. Qadri, C. M. Gilmore, C. Quinn, E. F. Skelton, C. R. Gosset, *J. Vac. Sci. Technol.* A7(3) (1989) 1220-1224.
- [9] C. R. Aita, M. D. Wiggins, R. Whig, C. M. Scanian, M. G. Josifovska, *J. Appl. Phys.*, 79(2) (1996) 1176-1178.
- [10] V. Teixeira, A. Monteiro, J. Duarte, A. Portinha, *Vacuum* 67 (2002) 477.
- [11] P. Gao, L. J. Meng, M. P. dos Santos, V. Teixeira and M. Andritschky, *Vacuum* 64 (2002) 267-273.
- [12] B. E. Yoldas, *J. Mat. Sci.* 21 (1986) 1080.
- [13] European Community for Standardization (CEN), *European Prestandard ENV 1071-3:1994*.
- [14] J. Patscheider, *MRS Bulletin* V.28 (3) (2003) 180-183.
- [15] V. Valvoda, *Surf. Coat. Technol.* 80 (1996) 61-65.
- [16] J. Robertson, *Mat. Sci. Eng. R* 37 (2002) 129-281.
- [17] C. J. Tavares, PhD Thesis, University of Minho (2002) 175-191.
- [18] M. Setoyama, A. Nakayama, M. Tanaka, N. Kitagawa and T. Nomura, *Surf. Coat. Technol.* 86-87 (1996) 225-230.
- [19] G. Simmons and H. Wang, *Single Crystal Elastic Constant and Calculated Aggregate Properties: A Handbook* 2nd ed. (The M.I.T. Press, Cambridge, Massachusetts, 1971).
- [20] S. Dub, N. Novikov and Y. Milman, *Phil. Mag. A* V.82 (10) (2002) 2161-2172.
- [21] N. V. Novikov, S.N. Dub, Yu. V. Milman, I.V. Gridneva, S.I. Chugunova, *J. Superhard Mater.* 3 (1996) 32.
- [22] M. Larson, P. Hedenqvist, S. Hogmark, *Surface Eng.*, 12 (1) (1996) 43-48.
- [23] M. Larson, M. Bromark, P. Hedenqvist, S. Hogmark, *Surf. Coat. Tech.*, 76/77 (1995).
- [24] R. Venkatraman, J.C. Bravman, W. D. Nix. P. Davies, P.A. Flinn, D.B.J. Fraser, *Electron. Mater.* 10 (1990) 1231.
- [25] M. Kobrinsky, C.V. Thompson, *Acta Mater.* 48 (2000) 625.
- [26] E. Chu, Y.L. Shen, S. Suresh, *Lexcom Report*, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA, 1996.
- [27] V. Bellido-González, N. Stefanopoulos and F. Deguilhen, *Surf. Coat. Technol.* 74-75 (1995) 884-889.