



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

INPE-14203-TDI/1104

**ESTUDO DAS MODIFICAÇÕES DE SUPERFÍCIES DE AÇOS
FERAMENTA E AÇOS RÁPIDOS COM FILMES FUNCIONAIS E
ADERENTES DE TiN E DE AlN OBTIDOS VIA DEPOSIÇÃO
REATIVA POR PVD**

Rogério de Almeida Vieira

Tese de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia
Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pela Dr^a Maria do
Carmo de Andrade Nono, aprovada em 16 de agosto de 2005.

INPE
São José dos Campos
2007

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Publicado por:

esta página é responsabilidade do SID

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE)

Gabinete do Diretor – (GB)

Serviço de Informação e Documentação (SID)

Caixa Postal 515 – CEP 12.245-970

São José dos Campos – SP – Brasil

Tel.: (012) 3945-6911

Fax: (012) 3945-6919

E-mail: pubtc@sid.inpe.br

**Solicita-se intercâmbio
We ask for exchange**

Publicação Externa – É permitida sua reprodução para interessados.



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA

INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

INPE-14203-TDI/1104

**ESTUDO DAS MODIFICAÇÕES DE SUPERFÍCIES DE AÇOS
FERAMENTA E AÇOS RÁPIDOS COM FILMES FUNCIONAIS E
ADERENTES DE TiN E DE AlN OBTIDOS VIA DEPOSIÇÃO
REATIVA POR PVD**

Rogério de Almeida Vieira

Tese de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia
Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pela Dr^a Maria do
Carmo de Andrade Nono, aprovada em 16 de agosto de 2005.

INPE
São José dos Campos
2007

681.3.02:539.23

Vieira, R. A.

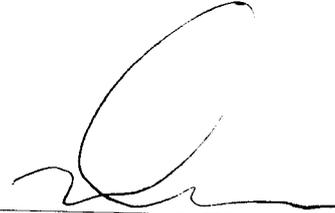
Estudo das modificações de superfícies de aços ferramenta e aços rápidos com filmes funcionais e aderentes de TiN e de AlN obtidos via deposição reativa por PVD / Rogério de Almeida Vieira. – São José dos Campos: INPE, 2005.

197 p. ; (INPE-14203-TDI/1104)

1. Interfaces. 2. Filmes finos. 3. Nitreto de titânio. 4. Nitreto de alumínio. 5. Difusão. I. Título.

Aprovado (a) pela Banca Examinadora
em cumprimento ao requisito exigido para
obtenção do Título de Doutor(a) em
ETE/Ciência e Tecnologia de Materiais e
Sensores

Dr. Chen Ying An



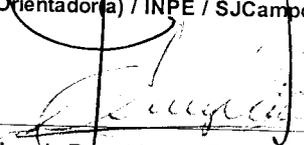
Presidente / INPE / SJCampos - SP

Dra. Maria do Carmo de Andrade Nono



Orientador(a) / INPE / SJCampos - SP

Dr. Carlos Alberto Alves Cairo



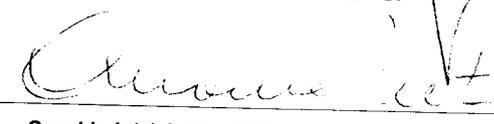
Membro da Banca / IAE/CTA / SJCampos - SP

Dr. Carlos Angelo Nunes



Convidado(a) / FAENQUIL / Lorena - SP

Dr. Carlos de Moura Neto



Convidado(a) / ITA / SJCampos - SP



Aluno (a): Rogério de Almeida Vieira

São José dos Campos, 16 de agosto de 2005

“ A imaginação é mais importante que o conhecimento “.

(Albert Einstein, físico alemão, 1879-1955)

*Dedico a meus pais José e Maria e ao meu
irmão Leandro pelos momentos de
paciência e compreensão.*

AGRADECIMENTOS

À Profa. Dra. Maria do Carmo de Andrade Nono, que foi para mim um exemplo de orientação e dedicação durante todo período que trabalhamos juntos. Agradeço pela nossa grande amizade conquistada nestes anos e pela total confiança depositada em mim. Agradeço também por sua orientação quanto ao oferecimento de disciplinas especiais ao nível de pós-graduação, visando a minha formação específica e necessária para a execução deste projeto de tese de doutorado.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), pelo apoio financeiro dado a este projeto de tese de doutorado.

À Pós-graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, pelos serviços prestados para a minha formação acadêmica.

Ao Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - Centro de Tecnologias Especiais e Laboratório Associado de Sensores e Materiais (INPE/CTE/LAS), por ter disponibilizado a sua infra-estrutura e materiais para a realização da etapa experimental deste trabalho de tese.

Ao Prof. Dr. Ivo de Castro Oliveira, pesquisador no Departamento de Física do Instituto Tecnológico de Aeronáutica (IEFF), pela amizade e por sua colaboração na deposição de filmes funcionais de nitreto de titânio e nitreto de alumínio por *magnetron sputtering*, e pelas valiosas discussões e sugestões nas interpretações de espectros *Rutherford Backscattering Spectrometry* (RBS).

À Brasimet Comércio e Indústria S.A., empresa especializada em deposições de filmes metálicos, pela sua colaboração na deposição de filmes de nitreto de titânio por arco catódico.

À Maria Lúcia Brison de Mattos, técnica química e operadora do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) no INPE/CTE/LAS, pela amizade e por sua colaboração e dedicação na execução das análises dos materiais por MEV e *Energy Dispersive Spectrometry* (EDS).

Ao Prof. Dr. Pedro Augusto de Paula Nascente, professor adjunto no Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), pela sua colaboração e dedicação na execução das análises dos filmes por *X-rays Photoelectron Spectroscopy* (XPS) e por suas valiosas sugestões nas interpretações dos espectros obtidos.

Ao Dr. Marcel Dupret Lopes Barbosa, técnico e operador do equipamento de RBS no Laboratório de Materiais e Feixes Iônicos do Instituto de Física da Universidade de São Paulo (LAMFI), pela sua

colaboração na execução das análises por RBS dos filmes depositados, e por me ensinar a fazer simulações de RBS utilizando o software *Rutherford Universal Manipulation Program* (RUMP) para as caracterizações realizadas.

Ao Márcio José Mörschbacher, aluno de doutorado do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, pela amizade e por sua colaboração na execução das análises por RBS dos filmes depositados.

À Sandra Andreia da Silva e ao Silvio de Alveranga Souza, responsáveis pelo equipamento de *Atomic Force Microscopy* (AFM) do Departamento de Física do Instituto Tecnológico de Aeronáutica (IEFF), pela amizade e por suas colaborações e dedicação nas obtenções das imagens das superfícies das amostras por AFM.

Ao Dr. Rodolfo de Queiroz Padilha, responsável pelo Setor de Ensaios Mecânicos da Divisão de Materiais, Instituto de Aeronáutica e Espaço, Centro Técnico Aeroespacial (AMR/IAE/CTA) de São José dos Campos, pela sua colaboração na execução dos ensaios de flexão realizados.

Ao João Paulo Barros Machado e à sua esposa Gislene Valdete Martins, pela amizade e por suas colaborações na aquisição de algumas análises por EDS na Faculdade de Engenharia Química de Lorena (FAENQUIL).

A todos meus amigos do grupo por compartilhar das alegrias, dificuldades e vitórias durante os últimos quatro anos: Danieli Aparecida Pereira Reis, Sergio Luiz Mineiro, Yuliya Koldayeva, Solange Tamara da Fonseca, Carlos Kuranaga, Haine Beck, Rodrigo de Matos Oliveira, Tatiana Regina Fonseca, Ana Cláudia Costa de Oliveira, entre outros.

Aos meus amigos pelo apoio que me deram: Francisco Augusto de Souza Ferreira, Maria Lúcia Brison de Mattos, Ingrid Alves dos Santos, Sandra Andreia da Silva, Alana Vera Costa de Oliveira, Viviane Ribeiro de Siqueira, entre outros.

À Yazmín Karole Sáenz Chaparro, que apesar da distância, conseguiu me ajudar procurando estar sempre presente, me dando um grande apoio e otimismo durante as dificuldades encontradas nos últimos momentos deste meu trabalho de tese.

A todas as pessoas que de alguma forma tenham colaborado para a minha formação e para a execução deste projeto de tese de doutorado.

RESUMO

As aplicações tecnológicas atuais de materiais são vastas, principalmente metais revestidos com filmes de nitretos. Nos últimos anos, muitas investigações tem sido realizadas com o objetivo de otimizar a aderência destes filmes em substratos de aços visando ampliar o seu campo de aplicações. Os filmes de nitretos compostos de cátions metálicos, especialmente de titânio, zircônio, cromo e alumínio, têm demonstrado ser de grande interesse em aplicações onde são necessárias durezas superficiais, resistências à corrosão e ao cisalhamento altos. Entretanto, a aderência destes filmes tem sido a principal limitação para as aplicações tribológicas que exigem grande esforço mecânico superficial. Neste projeto foi proposto o estudo de técnicas de diluição da interface filme/substrato por: i) difusão ou interdifusão provocadas termicamente ativadas e ii) variação gradativa da composição química da interface filme-substrato (filmes funcionais). Foram estudados os filmes e as interfaces formados entre os filmes de TiN e AlN e os substratos de aços AISI M2 e AISI D6 (VC131). Na primeira etapa, foram produzidos dois tipos de filmes: de nitreto de titânio e de nitreto de alumínio. Os filmes de nitreto de titânio foram obtidos via deposição de TiN por arco catódico. Os filmes de nitreto de alumínio foram obtidos por PVD (deposição física de fase vapor) pelo uso de *magnetron sputtering*. Estes filmes foram caracterizados por: difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura por elétrons secundários e por elétrons retroespalhados (MEV), espectrometria por energia dispersiva de raios X (EDX), microscopia por força atômica (*atomic force microscopy* - AFM), por espectroscopia de retroespalhamento Rutherford (*Rutherford backscattering* - RBS) e ensaios por flexão em 4 pontos. Os resultados mostraram uma ótima aderência do filme de nitreto de titânio e péssima aderência do filme de nitreto de alumínio depositados em substratos de aços M2 e D6. Na segunda etapa, foram realizadas as deposições de filmes funcionais de nitreto de titânio e de nitreto de alumínio. Estes filmes funcionais foram obtidos usando deposição por *magnetron sputtering*. O objetivo principal deste projeto foi de obter interfaces diluídas, que são regiões onde as propriedades do filme e do substrato variam de forma gradativa. Estas interfaces formaram regiões de absorção das tensões mecânicas geradas pela interação entre o filme funcional depositado e o substrato. Todos os filmes foram caracterizados por difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura por elétrons secundários e secundários e por elétrons retroespalhados (MEV), espectrometria por energia dispersiva de raios X (EDX), espectroscopia de fotoelétrons por raios X (*photoelectron spectroscopy* - XPS), microscopia por força atômica (AFM), espectroscopia de retroespalhamento Rutherford (*Rutherford backscattering* - RBS), e ensaios por flexão em 4 pontos. Os resultados mostraram uma ótima aderência do filme funcional de nitreto de titânio e péssima aderência do filme funcional de nitreto de alumínio depositados em substratos de aços M2 e D6. Os substratos de aço rápido M2 apresentaram melhores resultados de crescimento de filmes e de aderência.

**SURFACE MODIFICATION STUDY OF TOOL AND HIGH SPEED STEEL
WITH FUNCTIONAL AND ADHERENT TiN AND AlN FILMS OBTAINED BY
PVD REACTIVE DEPOSITION**

ABSTRACT

The current technological applications of materials, mainly metals covered with nitride films are vast. In the last years, a lot of investigations have been made with the objective to optimize the adherence of these films in steels substrate seeking to enlarge its application fields. The nitride films based on metallic cations, as titanium, zirconium, chrome and aluminum, have demonstrated to be interesting for applications where are necessary higher surface hardness, corrosion and fracture resistance. However, the adherence of these films has been the main limitation for the tribological applications that demand high mechanic resistance. In this research it was proposed the study of techniques of interface dilution of film/substrate: i) diffusion or interdiffusion provoked by temperature and ii) gradual variation of the chemical composition of the interface film-substrate (functional films). It was studied the films and interfaces formed between the TiN and AlN films and AISI M2 and AISI D6 (VC131) steel substrates. In the first stage, two types of films were produced: titanium nitride and aluminum nitride. The titanium nitride films were obtained by arc cathodic. The aluminum nitride films were obtained by magnetron sputtering. These films were characterized by X-rays diffraction (XRD), scanning electron microscope by secondary and backscattering electrons (SEM), energy dispersive spectrometry (EDS), atomic force microscopy (AFM) Rutherford backscattering (RBS), and bending test accomplished in 4 points. The results showed a excellent adherence of the titanium nitride film and poor adherence of the aluminum nitride film on M2 and D6 steel substrates. In the second stage, the functional films depositions of titanium nitride and aluminum nitride were accomplished. These functional films were obtained through magnetron sputtering. The main objective of this project was creating of diluted interfaces which are areas where the properties of the film and substrate vary in a gradual way. These interfaces formed areas of mechanical tensions absorption generated by the deposited functional film. All the films were characterized by X-rays diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), energy dispersive spectrometry (EDS), X-rays photoelectron spectroscopy (XPS), atomic force microscopy (AFM), Rutherford backscattering (RBS), and bending test accomplished in 4 points. These results showed a great adherence of the nitride titanium functional film and little adherence of the nitride aluminum functional film deposited in M2 and D6 steel substrates. The M2 speed steel substrate presented a better growth and adherence.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

LISTA DE SÍMBOLOS

| | |
|--|-----------|
| CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO..... | 33 |
| CAPÍTULO 2 - ENGENHARIA DE SUPERFÍCIES..... | 37 |
| 2.1. Modificação de Superfícies de Materiais..... | 37 |
| 2.2. Tratamentos para Modificações de Superfícies de Materiais com Formação de Interfaces Definidas..... | 42 |
| 2.3. Tratamentos para Modificações de Superfícies de Materiais sem Formação de Interface..... | 43 |
| 2.4. Filmes de Nitreto de Titânio (TiN) e de Nitreto de Alumínio (AlN)..... | 45 |
| 2.4.1. Técnicas de Deposição de Filmes de Nitretos..... | 48 |
| 2.4.2. Obtenção de Filmes de Nitretos por Arco Catódico..... | 48 |
| 2.4.3. Obtenção de Filmes de Nitretos por <i>Magnetron Sputtering</i> | 50 |
| 2.4.3.1. <i>Magnetron Sputtering</i> | 50 |
| 2.5. Técnicas de Caracterização de Filmes Depositados e das Interfaces..... | 51 |
| 2.5.1. Sistema de Detecção por EDX (<i>Energy Dispersive Spectrometry</i> - EDS)..... | 53 |
| 2.5.2. Microscopia de Força Atômica (AFM)..... | 54 |
| 2.5.3. Espectroscopia de Fotoelétrons por Raios X (XPS)..... | 59 |
| 2.5.3.1. Efeito Fotoelétrico..... | 59 |
| 2.5.4. Análise de Materiais por Feixe de Íons..... | 62 |
| 2.5.4.1. Espectroscopia de Retroespalhamento Rutherford (<i>Rutherford Backscattering</i> - RBS)..... | 63 |
| 2.5.4.2. Interpretação e Tratamento de um Espectro RBS..... | 65 |
| 2.5.5. Método de Flexão em Três e Quatro Pontos..... | 66 |
| CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL..... | 69 |
| 3.1. Materiais Utilizados..... | 70 |
| 3.2. Procedimento Experimental..... | 71 |
| 3.2.1. Preparação das Superfícies dos Substratos de Aços M2 e D6..... | 72 |
| 3.2.2. Caracterização das Superfícies dos Substratos..... | 73 |
| 3.2.2.1. Análises Topográficas e Microestruturais por MEV..... | 74 |
| 3.2.2.2. Análises Químicas das Superfícies por EDX..... | 74 |

| | |
|--|-----------|
| 3.2.2.3. Análises Química das Composições Atômicas | 74 |
| 3.2.2.4. Análises das Fases Cristalinas por Difração de Raios X | 75 |
| 3.2.3. Deposição de Filmes de Nitreto de Titânio e de Nitreto de Alumínio | 75 |
| 3.2.3.1. Deposição de Filmes de Nitreto de Titânio | 75 |
| 3.2.3.2. Deposição de Filmes de AlN e de Filmes Funcionais de TiN e de AlN | 76 |
| 3.2.4. Caracterização das Superfícies e das Interfaces dos Filmes Depositados | 79 |
| 3.2.4.1. Análises das Fases Cristalinas por Difração de Raios X | 80 |
| 3.2.4.2. Análises Topográficas por MEV | 80 |
| 3.2.4.3. Análises Químicas das Superfícies por EDX | 80 |
| 3.2.4.4. Caracterização das Interfaces Filme-Substrato por EDX | 80 |
| 3.2.4.5. Análise por Microscopia por Força Atômica (AFM) | 81 |
| 3.2.4.6. Análise por Elétrons Retroespalhados da Interface TiN-M2 e TiN-D6 | 81 |
| 3.2.4.7. Análise por Espectroscopia de Fotoelétrons por Raios X (XPS) | 82 |
| 3.2.4.8. Análise por Retroespalhamento Rutherford (RBS) | 82 |
| 3.2.4.9. Simulação RUMP para Retroespalhamento Rutherford (RBS) | 83 |
| 3.2.4.10. Ensaios de Flexão em 4 pontos | 83 |
| | |
| CAPÍTULO 4 - RESULTADOS PRELIMINARES E DISCUSSÃO | 87 |
| 4.1. Caracterização das Superfícies dos Substratos | 87 |
| 4.1.1. Caracterização das Superfícies dos Substratos por MEV e EDX | 87 |
| 4.1.2. Análises das Superfícies dos Substratos por RBS | 90 |
| 4.2. Caracterização dos Filmes Depositados | 91 |
| 4.2.1. Filmes de Nitreto de Titânio | 91 |
| 4.2.1.1. Caracterização por Difração de Raios X | 91 |
| 4.2.1.2. Caracterização por MEV e EDX | 97 |
| 4.2.1.3. Caracterização por AFM | 106 |
| 4.2.1.4. Caracterização por MEV de Elétrons Retroespalhados | 108 |
| 4.2.1.5. Caracterização por RBS | 111 |
| 4.2.1.5.1. Dados Experimentais e Simulação Convencional | 111 |
| 4.2.1.5.2. Simulação RUMP de filmes de TiN em 0020 Aços M2 e D6 | 117 |
| 4.2.1.6. Curvas de Ensaios de Flexão em 4 Pontos dos Aços M2 e D6 com Filmes de Nitreto de Titânio Depositados | 120 |
| 4.2.1.7. Conclusões Parciais dos Filmes de TiN | 129 |
| 4.2.2. Filmes de Nitreto de Alumínio | 132 |
| 4.2.2.1. Caracterização por Difração de Raios X | 132 |
| 4.2.2.2. Caracterização por MEV e EDX | 134 |
| 4.2.2.3. Conclusões Parciais sobre os Filmes de Nitreto de Alumínio | 137 |

| | |
|---|------------|
| 4.2.3. Caracterização dos Filmes Funcionais de TiN e AlN | 139 |
| 4.2.3.1. Caracterização dos Filmes de TiN e AlN Funcionais por Difração de Raios X..... | 139 |
| 4.2.3.1.1. Filmes Funcionais de Nitreto de Titânio | 139 |
| 4.2.3.1.2. Filmes Funcionais de Nitreto de Alumínio | 142 |
| 4.2.3.2.1. Filmes Funcionais de Nitreto de Titânio | 146 |
| 4.2.3.2.2. Filmes Funcionais de Nitreto de Alumínio | 148 |
| 4.2.3.3. Caracterização dos Filmes Funcionais de TiN e AlN por XPS..... | 157 |
| 4.2.3.3.1. Filmes Funcionais de Nitreto de Titânio | 157 |
| 4.2.3.3.2. Filmes Funcionais de Nitreto de Alumínio | 159 |
| 4.2.3.3.3. Conclusões Parciais dos Filmes Funcionais de AlN | 164 |
| 4.2.3.4. Caracterização dos Filmes Funcionais de TiN por AFM | 168 |
| 4.2.3.5. Caracterização dos Filmes Funcionais de TiN por RBS | 169 |
| 4.2.3.6. Simulação RUMP para Filmes Funcionais de TiN | 172 |
| 4.2.3.7. Ensaio de Flexão dos Filmes Funcionais de TiN | 174 |
| 4.2.3.8. Conclusões Parciais dos Filmes Funcionais de TiN..... | 179 |
| 4.3. Discussão e Conclusões Gerais..... | 183 |
| CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES..... | 187 |
| 5.1. Conclusões Gerais..... | 187 |
| 5.2. Proposições de Trabalhos de Pesquisa Complementares | 188 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 189 |
| APÊNDICE A - ARTIGOS COMPLETOS PUBLICADOS EM REVISTAS..... | 201 |
| APÊNDICE B - ARTIGOS COMPLETOS PUBLICADOS EM ANAIS..... | 203 |
| APÊNDICE C - RESUMOS PUBLICADOS EM ANAIS..... | 205 |
| APÊNDICE D - TRABALHOS SUBMETIDOS..... | 207 |
| APÊNDICE E - DEMAIS TIPOS DE PRODUÇÃO TÉCNICA..... | 209 |

LISTA DE FIGURAS

| | | |
|------|--|----|
| 2.1 | a) Distribuição característica de átomos na interface filme-substrato e b) representação da variação da concentração dos átomos do filme em função da profundidade a partir da superfície modificada..... | 38 |
| 2.2 | Modificação de superfície de materiais com variação gradual da composição química a partir da superfície: a) estrutura cristalina apresentando a interface diluída e b) curva característica da concentração atômica relativa do elemento dominante no filme em função da profundidade de penetração do átomo a partir da superfície do filme..... | 40 |
| 2.3 | Combinação de deposição de filmes com técnica para diluição da interface filme-substrato: a) estrutura cristalina apresentando a interface diluída e b) curva característica da concentração atômica relativa para o elemento dominante no filme versus profundidade a partir da superfície do filme..... | 41 |
| 2.4 | Esquema de um reator PVD de evaporação por arco catódico..... | 49 |
| 2.5 | Princípio de processo por <i>sputtering</i> | 50 |
| 2.6 | Desenho esquemático de um sistema PVD por <i>magnetron sputtering</i> | 51 |
| 2.7 | Deflexões do <i>cantilever</i> e deformações do <i>scanner</i> em função da força de interação ponta-superfície: a) força de referência, b) força de interação maior que a referência e c) força de interação menor que a referência..... | 55 |
| 2.8 | Componentes básicos de um equipamento AFM..... | 55 |
| 2.9 | Imagem por AFM de uma superfície de um filme de TiN depositado sobre Si (001)..... | 57 |
| 2.10 | Força de Van der Waals entre a superfície da amostra e a ponta em função de sua distância relativa..... | 58 |
| 2.11 | Representação esquemática do processo XPS..... | 59 |
| 2.12 | Espectro exploratório de XPS de uma amostra contendo vários componentes suportados sobre alumina..... | 62 |
| 2.13 | Representação da técnica de retroespalhamento Rutherford baseada no bombardeamento de uma superfície por partículas alfa..... | 64 |
| 2.14 | Representação esquemática do espalhamento das partículas..... | 65 |
| 2.15 | Espectro RBS de um filme fino de metal com espessura t sobre substrato de silício..... | 66 |

| | | |
|------|---|----|
| 2.16 | Desenho esquemático do ensaio de flexão em 3 pontos em substrato com filme: a) posição de aplicação da carga P e reação dos dois apoios e b) distribuição da tensão ao longo do corpo de prova..... | 67 |
| 2.17 | Desenho esquemático do ensaio de flexão em 4 pontos para substrato com filme: a) posição de aplicação das cargas P e reação dos dois apoios e b) distribuição da tensão ao longo do corpo de prova. A tensão máxima ocorre na região compreendida entre as cargas aplicadas P..... | 68 |
| 3.1 | Proposta esquemática de obtenção de filmes funcionais de TiN e AlN em substratos de aço utilizando diluições de interfaces..... | 69 |
| 3.2 | Fluxograma apresentando um resumo do procedimento experimental utilizado neste trabalho de tese..... | 72 |
| 3.3 | Sistema por <i>magnetron sputtering</i> para deposição de filmes de AlN e de filmes funcionais de TiN e de AlN..... | 77 |
| 3.4 | Desenho esquemático apresentando as aplicações de cargas no substrato com filme, em um ensaio de flexão em 4 pontos..... | 84 |
| 4.1 | a) e b) Fotomicrografias obtidas em MEV da superfície do substrato de aço M2, c) espectro de EDX das regiões claras e d) espectro EDX para a superfície do aço M2.. | 88 |
| 4.2 | a) e b) Fotomicrografias da superfície do substrato de aço D6 obtidas em MEV, c) espectro de EDX das regiões claras e d) curva espectral da superfície do aço D6..... | 89 |
| 4.3 | Difratogramas de raios X para o substrato de aço M2 e para os filmes de nitreto de titânio depositados em aço M2 nas temperaturas de 220 e 450°C..... | 93 |
| 4.4 | Picos de difração de raios X individuais do ferro α (ferrita) do aço M2 e do aço M2 modificado pela presença do filme de nitreto de titânio depositado nas temperaturas de 220 e 450°C..... | 94 |
| 4.5 | Curvas de difração de raios X para o aço D6 e para os filmes de nitreto de titânio depositados nas temperaturas de 220 e 450°C em aço D6..... | 95 |
| 4.6 | Picos individuais de difração de raios X do ferro α (ferrita) do aço D6 e do aço D6 modificado pela presença do filme de nitreto de titânio, depositado nas temperaturas de 220 e 450°C..... | 96 |
| 4.7 | Fotomicrografias obtidas em MEV para o filme de TiN depositado sobre a superfície do substrato de aço M2 na temperatura de 220°C, a) 500x, b) 5000x e c) 10000x e d) curva espectral obtida por EDX da superfície deste filme..... | 98 |

| | | |
|------|---|-----|
| 4.8 | Curvas de perfis de concentração relativa dos elementos químicos presentes na amostra de filme de TiN depositado sobre aço M2 em 220°C, obtidas por EDX..... | 99 |
| 4.9 | Fotomicrografias para o filme de TiN depositado na temperatura de 450°C sobre a superfície do aço M2 obtidas por MEV, a) 500x, b) 5000x e c) 10000x e d) curva espectral EDX da superfície deste filme..... | 100 |
| 4.10 | Curvas de perfis, obtida por EDX, de concentração relativa dos elementos químicos presentes no substrato de aço M2 e no filme de TiN depositado em 450°C sobre aço M2..... | 101 |
| 4.11 | Fotomicrografias para o filme de TiN depositado sobre a superfície do aço D6 na temperatura de 220°C obtidas em MEV, a) 500x, b) 5000x e c) 10000x e d) curva espectral da superfície deste filme obtida por EDX..... | 102 |
| 4.12 | Curvas obtidas por EDX de perfis de concentração relativa dos elementos químicos presentes no substrato de aço D6 e no filme de TiN depositado em 220°C sobre aço D6..... | 103 |
| 4.13 | Fotomicrografias para o filme de TiN depositado sobre a superfície do aço D6 na temperatura de 450°C, obtidas em MEV, a) 500x, b) 5000x e c) 10000x e d) espectro EDX da superfície deste filme..... | 104 |
| 4.14 | Curvas de perfis de concentração atômica relativa, obtidas por EDX, dos elementos químicos presentes no filme de TiN depositado sobre aço D6 em 450°C e no substrato de aço D6..... | 105 |
| 4.15 | Imagens obtidas por AFM das superfícies dos filmes os filmes de nitreto de titânio depositados no aço M2 nas temperaturas de: a) 220°C e b) 450°C..... | 106 |
| 4.16 | Imagens das superfícies dos filmes de nitreto de titânio depositados no aço D6, obtidas por AFM, nas temperaturas de: a) 220°C e b) 450°C..... | 107 |
| 4.17 | Imagens obtidas por retroespalhamento de elétrons em MEV, para a seção transversal dos filmes de nitreto de titânio depositados na temperatura de 220°C sobre a superfície dos aços: a) rápido M2 e b) ferramenta D6..... | 110 |
| 4.18 | Imagens da seção transversal dos filmes de nitreto de titânio depositados na temperatura de 450°C, obtidas por retroespalhamento de elétrons, sobre a superfície dos aços: a) rápido M2 e b) ferramenta D6..... | 110 |
| 4.19 | Espectro RBS experimental e simulado para o filme de TiN depositado em 220°C sobre o aço M2..... | 112 |

| | | |
|------|--|-----|
| 4.20 | Espectro experimental obtido por RBS e simulado obtido por RUMP, para o filme de TiN depositado em 450°C sobre o aço M2..... | 113 |
| 4.21 | Espectros obtidos por RBS e por RUMP para o filme de TiN depositado em 220°C sobre o aço D6..... | 115 |
| 4.22 | Espectro experimental e simulado obtido para o filme de TiN depositado sobre o aço D6 na temperatura de 450°C..... | 116 |
| 4.23 | Simulação de um filme de TiN em aço M2 considerando energia de 1,1 MeV, $\theta = -60^\circ$, composição do filme de Ti 50% e N 50%, do filme intermediário de Ti e composição do substrato M2, conforme descrito no item 4.1.2..... | 118 |
| 4.24 | Espectros simulados, considerando os novos valores de energia e θ , de um filme de TiN depositado em aço D6, composição do filme de Ti 50% e N 50%, do filme intermediário de Ti e composição do substrato D6 conforme descrito no item 4.1.2..... | 119 |
| 4.25 | Fotomicrografias obtidas em MEV da superfície polida do aço M2 com filme de TiN depositado em 220°C submetido ao ensaio de flexão em 4 pontos: a) e b) região da aplicação da carga na superfície de TiN; c) e d) centro da amostra na superfície de TiN..... | 121 |
| 4.26 | Fotomicrografias da superfície de aço M2 com filme de TiN depositado na temperatura de 450°C e submetido ao ensaio de flexão em 4 pontos: a) e b) região da aplicação da carga na superfície de TiN; c) e d) centro da amostra na superfície de TiN..... | 122 |
| 4.27 | Fotomicrografias da superfície do filme de TiN depositado em 220°C sobre o aço D6, obtidas por MEV, submetido ao ensaio de flexão em 4 pontos: a) e b) região da aplicação da carga na superfície de TiN; c) e d) centro da amostra na superfície de TiN..... | 124 |
| 4.28 | Fotomicrografias obtidas em MEV da superfície polida do filme de TiN depositado na temperatura de 450°C sobre aço D6 e submetido ao ensaio de flexão em 4 pontos: a) e b) região da aplicação da carga na superfície de TiN; c) e d) centro da amostra na superfície de TiN..... | 125 |
| 4.29 | Curvas de tensão versus deformação obtidas pelos ensaios de flexão em 4 pontos para os substratos do aço M2 com filmes de TiN depositados em 220 e 450°C..... | 126 |
| 4.30 | Curvas de ensaio de flexão em 4 pontos para as amostras do aço D6 com filmes de TiN depositados nas temperaturas de 220 e 450°C..... | 127 |

| | | |
|------|--|-----|
| 4.31 | Difratogramas de raios X do substrato do aço M2 e dos filmes de nitreto de alumínio depositados no aço M2..... | 132 |
| 4.32 | Difratogramas de raios X do filme de nitreto de alumínio depositado na superfície do aço D6 e do substrato do aço D6..... | 133 |
| 4.33 | Fotomicrografias obtidas em MEV para o filme de AlN depositado sobre a superfície do aço M2, a) 2000x, b) 3500x e c) 7500x e d) curva espectral obtida por EDX da superfície deste filme..... | 135 |
| 4.34 | Fotomicrografias para o filme de AlN depositado sobre a superfície do aço D6 obtidas por MEV, a) 2000x, b) 3500x e c) 7500x e d) espectro da superfície deste filme obtido por EDX..... | 136 |
| 4.35 | Fotomicrografias obtidas em MEV do filme de AlN depositado nas condições conforme Tabela 3.1: a) em aço M2 e b) em aço D6..... | 137 |
| 4.36 | Difratogramas de raios X do substrato do aço M2 e dos filmes de nitreto de titânio depositados no aço M2 na Condição 1..... | 140 |
| 4.37 | Curvas de difração de raios X dos filmes de TiN depositados no aço D6 (Condição 1) e do substrato do aço D6..... | 141 |
| 4.38 | Difratogramas de raios X dos filmes de AlN depositados no aço M2 nas condições 2 a 4 e do substrato de aço M2..... | 144 |
| 4.39 | Curvas de difração de raios X do substrato do aço D6 e dos filmes de AlN depositados no aço D6 nas Condições 2 a 4..... | 145 |
| 4.40 | Fotomicrografias obtidas em MEV para o filme funcional de TiN depositado sobre a superfície do aço M2 na Condição 1 (Tabela 3.2): a) 1000x, b) 2000x e c) 5000x e d) curva espectral obtida por EDX da superfície deste filme..... | 147 |
| 4.41 | Fotomicrografias obtidas em MEV para o filme funcional de TiN depositado, na Condição 1 (Tabela 3.2), sobre a superfície do aço D6 a) 1000x, b) 2000x, c) 5000x e d) espectro por EDX da superfície deste filme..... | 148 |
| 4.42 | Fotomicrografias obtidas em MEV do filme funcional de AlN depositado sobre a superfície do aço M2 na Condição 2 (Tabela 3.2): a) 1000x, b) 2000x e c) 5000x e d) curva espectral obtida por EDX da superfície deste filme..... | 150 |
| 4.43 | Fotomicrografias obtidas por MEV da superfície do filme de AlN depositado, na Condição 2 (Tabela 3.2), sobre o aço D6: a) 1000x, b) 2000x e c) 5000x e d) curva espectral da superfície deste filme obtida por EDX..... | 151 |

| | | |
|------|--|-----|
| 4.44 | Fotomicrografias obtidas em MEV para o filme funcional de AlN depositado sobre a superfície do aço M2 na Condição 3 (Tabela 3.2): a) 1000x, b) 2000x e c) 5000x e d) espectro da superfície deste filme obtida por EDX..... | 152 |
| 4.45 | Fotomicrografias obtidas em MEV para o filme funcional de AlN depositado, na Condição 3 (Tabela 3.2), sobre a superfície do aço D6: a) 1000x, b) 2000x, c) 5000x e d) curva espectral por EDX da superfície deste filme..... | 154 |
| 4.46 | Fotomicrografias obtidas em MEV da superfície do filme funcional de AlN depositado sobre substrato do aço M2 na Condição 4 (Tabela 3.2): a) 1000x, b) 2000x, c) 5000x e d) curva espectral da superfície deste filme obtida por EDX..... | 155 |
| 4.47 | Fotomicrografias obtidas em MEV da superfície do filme funcional de AlN depositado, na Condição 4 (Tabela 3.2), sobre o substrato de aço D6: a) 1000x, b) 2000x, c) 5000x e d) curva espectral por EDX da superfície deste filme..... | 156 |
| 4.48 | Fotomicrografias obtidas em MEV apresentando descolamento do filme funcional de AlN depositado nas Condições 2 e 3 (Tabela 3.2) 200x: a) em aço M2 e b) em aço D6. | 157 |
| 4.49 | Curva espectral obtido por XPS da amostra de aço M2 com filme de TiN depositados na Condição 1 (Tabela 3.2)..... | 158 |
| 4.50 | Espectro obtido por XPS da amostra de aço D6 com filme de TiN depositados na Condição 1 (Tabela 3.2)..... | 158 |
| 4.51 | Espectro da amostra de aço M2 com filme de AlN depositado na Condição 3 (Tabela 3.2), obtido por XPS..... | 160 |
| 4.52 | Espectro obtido por XPS da amostra de aço D6 com filme de AlN depositados na Condição 3 (Tabela 3.2)..... | 160 |
| 4.53 | Espectro da amostra de aço M2, obtido por XPS, com filme de AlN depositados na Condição 4 (Tabela 3.2)..... | 161 |
| 4.54 | Curva espectral por XPS da amostra de aço D6 com filme de AlN depositados na Condição 4 (Tabela 3.2)..... | 161 |
| 4.55 | Diagrama de Ellingham para reações de formações de óxidos, nitretos e carbetos nos filmes de AlN depositados nas superfícies de substratos de aço rápido M2..... | 166 |
| 4.56 | Reações de formações de óxidos, nitretos e carbetos, mostradas por Diagrama de Ellingham, nos filmes de AlN depositados nas superfícies de substratos de aço ferramenta D6..... | 167 |
| 4.57 | Imagens obtidas por AFM das superfícies do filme funcional de TiN depositado na Condição 1 (Tabela 3.2): a) em aço M2 e b) em aço D6..... | 168 |

| | | |
|------|---|-----|
| 4.58 | Espectro obtido por RBS experimental e simulado para o filme funcional de TiN depositado na Condição 1 em aço M2 (Tabela 3.2)..... | 170 |
| 4.59 | Espectro RBS experimental e simulado para o filme funcional de TiN depositado em aço D6 (Tabela 3.2)..... | 171 |
| 4.60 | Simulação de um filme funcional de TiN em aço M2 considerando energia de 1,1 MeV, $\theta = -60$, composição de titânio e nitrogênio na seqüência de 50/50, 40/60, 30/70 e 20/80, respectivamente, camada intermediária de 100% Ti e substrato M2 com composição, conforme descrita no item 4.1.2..... | 173 |
| 4.61 | Curvas de simulação RUMP de um filme funcional de TiN em aço D6 considerando energia de 1,1 MeV, $\theta = -60$, composição de titânio e nitrogênio na seqüência de 50/50, 40/60, 30/70 e 20/80, respectivamente, e camada intermediária de 100% Ti e substrato D6 com composição conforme descrita no item 4.1.2..... | 174 |
| 4.62 | Fotomicrografias obtidas em MEV da superfície polida do aço M2 com filme de TiN depositado na Condição 1 (Tabela 3.2): a) e b) região da aplicação da carga na superfície funcional de TiN; c) e d) centro da amostra na superfície funcional de TiN... | 176 |
| 4.63 | Fotomicrografias da superfície do aço D6 com filme de TiN depositado na Condição 1 (Tabela 3.2), obtidas em MEV: a) e b) região da aplicação da carga na superfície funcional de TiN; c) e d) centro da amostra na superfície funcional de TiN..... | 177 |
| 4.64 | Curvas de tensão versus deformação obtidas de ensaios de flexão em 4 pontos para as amostras do aço M2 com filmes funcionais de TiN depositados na Condição 1..... | 178 |
| 4.65 | Curvas obtidas de ensaios de flexão em 4 pontos para as amostras do aço D6 com filmes funcionais de TiN depositados na Condição 1 (Tabela 3.2)..... | 178 |
| 4.66 | Diagrama de Ellingham mostrando, nos filmes de TiN depositados nas superfícies de substratos de aço rápido M2, as reações de formações de óxidos, nitretos e carbetos..... | 181 |
| 4.67 | Diagrama de Ellingham mostrando as reações de formações de óxidos, nitretos e carbetos nos filmes de TiN depositados nas superfícies de substratos de aço ferramenta D6..... | 182 |

LISTA DE TABELAS

| | | |
|------|--|-----|
| 2.1 | Aplicações de materiais com superfícies modificadas..... | 44 |
| 2.2 | Propriedades físicas e mecânicas de TiN e AlN..... | 46 |
| 2.3 | Aplicações tecnológicas de filmes de nitreto de titânio e de nitreto de alumínio..... | 47 |
| 3.1 | Condições de depósito por arco catódico de filmes de nitreto de titânio e por <i>magnetron sputtering</i> de filmes de nitreto de alumínio..... | 78 |
| 3.2 | Condições de depósito por <i>magnetron sputtering</i> de filmes funcionais de nitreto de titânio e de nitreto de alumínio..... | 78 |
| 4.1 | Condições de depósito dos filmes de TiN e suas respectivas espessuras..... | 111 |
| 4.2 | Concentrações atômicas dos elementos químicos componentes da camada do filme de TiN depositado sob aço M2 em 220°C (condições de depósito especificadas na Tabela 3.1)..... | 113 |
| 4.3 | Concentrações atômicas dos elementos constituintes da camada do filme de TiN depositado na temperatura de 450°C em aço M2 (condições de depósito especificadas na Tabela 3.1). | 114 |
| 4.4 | Concentrações atômicas dos elementos químicos da camada do filme de TiN depositado (condições de depósito especificadas na Tabela 3.1) em aço D6 na temperatura de 220°C..... | 115 |
| 4.5 | Concentrações atômicas componentes da camada do filme de TiN depositado em aço D6 em 450°C (condições de depósito especificados na Tabela 3.1)..... | 117 |
| 4.6 | Graus de características dos filmes de TiN depositados..... | 130 |
| 4.7 | Graus de características dos filmes de AlN depositados..... | 137 |
| 4.8 | Energias de ligação (em eV) dos espectros de XPS..... | 162 |
| 4.9 | Composição (% atômica) dos espectros de XPS..... | 163 |
| 4.10 | Características dos filmes funcionais de AlN depositados..... | 164 |
| 4.11 | Concentrações atômicas dos elementos componentes de cada camada do filme funcional de TiN depositado em aço M2 (Condição 1 - Tabela 3.2)..... | 170 |
| 4.12 | Concentrações dos elementos componentes de cada camada do filme funcional de TiN depositado em aço D6 (Condição 1 - Tabela 3.2)..... | 172 |

| | | |
|------|--|-----|
| 4.13 | Comparação entre os filmes de TiN e de AlN depositados..... | 183 |
| 4.14 | Comparação da qualidade dos filmes funcionais de TiN e de AlN..... | 184 |

LISTA DE SÍMBOLOS

| | |
|----------|---|
| D6 | - Aço ferramenta AISI D6 |
| M2 | - Aço rápido AISI M2 |
| H_M | - Altura do patamar do filme em curva obtida por RBS |
| H_{Si} | - Altura do patamar do substrato de silício em curva obtida por RBS |
| ASTM | - <i>American Society for Testing and Materials</i> |
| θ | - Ângulo |
| AFM | - <i>Atomic Force Microscopy</i> (Microscopia de força atômica) |
| M_6C | - Carbeto de metal, fase característica do aço AISI M2 |
| P | - Carga mecânica aplicada |
| CCDM | - Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais |
| CTE | - Centro de Tecnologia Especiais |
| CTA | - Centro Técnico Aeroespacial |
| CVD | - <i>Chemical Vapour Deposition</i> (Deposição química por fase vapor) |
| K_M | - Constante de proporção |
| DRX | - Difração de raios X |
| TiO_2 | - Dióxido de titânio ou titânia |
| c | - Distância do centro do corpo de prova até uma das extremidades |
| L | - Distância inferior dos contatos no ensaio de flexão |
| ESCA | - <i>Electron Spectroscopy for Chemical Analysis</i> (Análise química por espectroscopia de elétrons) |

| | |
|--------------|--|
| BRASIMET | - Empresa brasileira que presta serviços de tratamentos térmicos para terceiros, revestimentos P.V.D. DUROTiN, rrasagem, pintura autoforética e aquecimentos especiais |
| E_c | - Energia cinética |
| E_2 | - Energia das partículas espalhadas após percorrer uma distância Δx |
| E_1 | - Energia das partículas espalhadas na superfície |
| E_L | - Energia de ligação do fotoelétron |
| EDS | <i>Energy dispersive spectrometry</i> |
| EDX | - Espectrometria por energia dispersiva |
| t | - Espessura |
| E_0 | - Feixe de íons incidentes na amostra |
| α -Fe | - Ferro alfa ou ferrita |
| FORTTRAN | - <i>Formula translation</i> (Linguagem de programação) |
| ϕ | - Função trabalho |
| INPE | - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais |
| $N(E)$ | - Intensidade de fotoelétrons |
| IBA | - <i>Ion Beam Analysis</i> (Análise por feixe de íons) |
| LAS | - Laboratório Associado de Sensores e Materiais |
| MET | - Microscopia eletrônica de transmissão |
| MEV | - Microscopia eletrônica de varredura |
| I | - Momento de inércia da seção transversal de um corpo sólido |
| M | - Momento fletor máximo |
| AlN | - Nitreto de alumínio |

| | |
|--------------------------------|---|
| TiN | - Nitreto de titânio |
| Ti ₂ N | - Nitreto de titânio (fases ϵ e δ) |
| s, p | - Níveis de energia |
| p _d | - Número total de partículas detectadas |
| p _i | - Número total de partículas incidentes |
| Al ₂ O ₃ | - Óxido de alumínio ou alumina |
| BeO | - Óxido de berílio ou berília |
| Ti ₂ O ₃ | - Óxido de titânio |
| Fe ₂ O ₃ | - Óxido férrico |
| FeO | - Óxido ferroso |
| ppm | - Partes por milhão |
| Pa | - Pascal (N.m ⁻²) |
| η | - Perda de energia de uma partícula |
| PVD | - <i>Physical Vapour Deposition</i> (Deposição física por fase vapor) |
| PACVD | - <i>Plasma Assisted Chemical Vapour Deposition</i> (Deposição química via fase vapor assistida por plasma) |
| PAPVD | - <i>Plasma assisted physical vapour deposition</i> (Deposição via fase vapor assistida por plasma) |
| %at | - Porcentagem atômica |
| Δx | - Profundidade de penetração do feixe de He ⁺ na amostra durante análises por RBS |
| ΔE | - Quantidade de energia perdida |
| RF | - Rádio-freqüência |

| | |
|------------------------|---|
| RBS | - <i>Rutherford Backscattering Spectrometry</i> (Espectroscopia de retroespalhamento Rutherford) |
| RUMP | - <i>Rutherford universal manipulation program</i> (Programa de manipulação universal Rutherford) |
| SEM | - <i>Scanning electron microscopy</i> |
| SIMS | - <i>Secondary ion mass spectrometry</i> (Espectrometria de massa de íons secundários) |
| sccm | - <i>standard centimeter cubic per minute</i> (Centímetros cúbicos por minuto) |
| $\sigma_{\text{máx.}}$ | - Tensão normal máxima |
| TEM | <i>Transmission electron microscopy</i> |
| UPS | - <i>Ultraviolet photoelectron spectroscopy</i> (Espectroscopia de fotoelétrons excitados por radiação ultra-violeta) |
| USP | - Universidade de São Paulo |
| UFSCar | - Universidade Federal de São Carlos |
| XRD | - <i>X-rays diffraction</i> |
| XPS | - <i>X-rays photoelectron spectroscopy</i> (Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X) |

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

A área de Engenharia de Superfícies vem mostrando uma grande evolução nos últimos anos, devido principalmente à incorporação da tecnologia de plasmas aos tratamentos convencionais de superfícies e à combinação de várias outras técnicas de deposição de filmes de materiais cerâmicos, metálicos e poliméricos, para modificações de superfícies. Atualmente, é possível se obter superfícies de materiais modificadas por filmes, utilizando combinações de técnicas que resultam em uma excelente homogeneidade química e física, adequada aderência do filme ao substrato e excelente controle de espessura da camada modificada^[1-76].

Os aços e as suas ligas com superfícies modificadas são muito utilizados em uma grande variedade de aplicações tecnológicas importantes. Estas incluem ferramentas de corte, componentes de máquinas, moldes para estampagem, em que as superfícies destes materiais são submetidas a grandes esforços físicos e/ou erosões químicas^[1,2,5,7-9,13,15,17,18,22,24,50,55,77,78]. Então, camadas com propriedades adequadas e aderentes sobre as superfícies de aços são desejáveis para estas aplicações. O objetivo é aumentar o desempenho mecânico, a resistência contra abrasão e melhorar a resistência à corrosão destas superfícies.

Modificações superficiais de materiais pela deposição de filmes finos têm sido utilizadas em vários setores da indústria com o objetivo de melhorar suas propriedades (dureza, resistência à corrosão e ao cisalhamento, coloração). Existem várias técnicas disponíveis que são utilizadas conforme as necessidades de desempenho do produto final. Particularmente, a utilização de plasmas para o tratamento de superfícies tem evoluído significativamente nos últimos anos. O plasma é um meio altamente energético, formado de partículas carregadas (íons e elétrons), e eventualmente por partículas neutras que propicia a ocorrência de fenômenos físicos, químicos e físico-químicos em condições de metaestabilidade, que normalmente não são possíveis em

temperaturas ambientes. Nos processos envolvendo a deposição de filmes, a principal limitante é a aderência do filme ao substrato, devido à formação de uma interface não coerente e com propriedades diferentes daquelas do filme e do substrato, incapaz de absorver tensões, o que resulta em uma adesão fraca ou mesmo inexistente.

Pesquisas recentes mostram que as técnicas que empregam plasmas são muito eficientes para a deposição reativa, pois o plasma (gás ionizado) apresenta, normalmente, alto grau de ionização, emissão de íons com múltiplos estados de ionização e com elevada energia térmica. Estas características possibilitam uma melhor adesão do filme ao substrato, alta taxa de reação, excelente uniformidade, alta taxa de deposição, formação de filmes com o substrato em temperaturas relativamente baixas^[4,13,17,27,28,66,70,73,79-89].

A pesquisa e o desenvolvimento de filmes de diversos metais rearranjados na forma de multicamadas, com o objetivo de aumentar a resistência mecânica de ferramentas de corte e de buscar novas propriedades dos revestimentos, têm apresentado excelentes resultados^[37-57,71]. Os filmes de nitretos, formados a partir da reação de nitrogênio com a maioria dos materiais refratários, apresentam alta dureza e são principalmente empregados em superfícies de ferramentas de corte para aumentar a sua durabilidade. Além destas aplicações, têm sido investigadas as possibilidades de utilização de filmes de nitretos em revestimento de peças mecânicas onde o desgaste devido ao atrito é muito grande. Particularmente, os nitretos de titânio e de alumínio têm sido empregados com esta finalidade e têm se mostrado eficazes no aumento da vida útil de ferramentas de corte. Os resultados mais promissores são decorrentes da combinação destes filmes com outros metais na forma de multicamadas com o objetivo de se obter melhores propriedades tribológicas e de proteção à corrosão^[38,39,52-68,71].

Devido a uma necessidade constante da obtenção de melhores propriedades tribológicas, de maior proteção à corrosão e, principalmente, da otimização de aderência, outra forma que está sendo estudada atualmente é a obtenção de filmes funcionais, apresentado por este trabalho de tese, que consiste na mudança gradativa de elementos químicos presentes no filme, desde a superfície do substrato até a superfície

do filme final desejado. Esta região gradativa de elementos componentes do filme, localizada entre substrato e filme final desejado, também é denominada interface projetada, e tem, como principal função, amortecer as tensões intrínsecas e residuais do sistema filme-substrato.

Nas modificações superficiais por deposição de filmes, as superfícies dos substratos necessitam ser adequadamente caracterizadas para se entender e controlar os mecanismos formadores de interfaces. Uma caracterização destas superfícies modificadas deve levar em consideração todos os parâmetros importantes para cada aplicação. Para o caso de utilização dos materiais tratados como ferramentas de corte, deve ser examinada uma série de características das superfícies (e técnicas adequadas devem ser empregadas): morfologia e topografia da superfície por Microscópio eletrônico de varredura (MEV), alterações na microestrutura da superfície pela formação de compostos metaestáveis, criação de defeitos e estado de tensões superficiais (Difração de raios X (DRX), Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS), Microscopia eletrônica de transmissão (MET) e Espectroscopia Raman), análise química da superfície, homogeneidade na modificação efetuada, perfil de concentração da seção transversal (espectrometria por energia dispersiva (EDX), XPS e Espectrometria de massa de íons secundários (SIMS)) e a determinação de composição elementar e perfil elementar em profundidade de filmes finos e materiais em geral (método de análise *Rutherford Backscattering Spectrometry* (RBS))^[90-109].

Em dissertação de mestrado, realizada no Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS), do Centro de Tecnologias Especiais (CTE) no Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), foi desenvolvida e caracterizada a formação de interface aderente entre filme de titânio e aço inox 304^[21]. Os resultados apresentam a formação de uma interface diluída resultante da interdifusão de Ti no aço e de Fe e Cr no filme de titânio. Concluiu-se que esta interface diluída foi a responsável pela aderência do filme.

Nesta tese de doutorado, são apresentadas e discutidas técnicas de diluição de interface filme-substrato pelos usos de variação da estequiometria do nitreto formado e da difusão ou interdifusão ativada por temperatura.

Os filmes de TiN e AlN foram depositados em substratos de aços especiais com as superfícies modificadas por filmes finos aderentes de titânio e de alumínio, respectivamente. O objetivo foi obter filmes funcionais de TiN e AlN, cuja composição química varie gradativamente em função da espessura do filme, visando aumentar a aderência destes filmes no aço através, principalmente, da diluição de suas interfaces e conseqüente alívio das tensões mecânicas residuais nos filmes.

Os filmes de nitreto de titânio foram depositados por arco catódico, disponível na empresa BRASIMET Comércio e Indústria S.A. Os filmes de nitreto de alumínio e os filmes funcionais de nitreto de titânio e de nitreto de alumínio foram depositados em um dispositivo de plasma gerado por *magnetron sputtering* (RF), disponível no Departamento de Física do Instituto Tecnológico de Aeronáutica (IEFF). Estes filmes foram caracterizados usando observações das fases cristalinas presentes por difração de raios X, observações topográficas por MEV, análises químicas das superfícies e das interfaces por EDX, medidas de rugosidade por microscopia de força atômica (AFM), análises por elétrons retroespalhados, análise quantitativa de elementos e de compostos químicos presentes nas superfícies por XPS, análise de elementos químicos por RBS e de aderência pelo método de flexão em 4 pontos.

CAPÍTULO 2

ENGENHARIA DE SUPERFÍCIES

A Engenharia de Superfícies é uma área emergente e multidisciplinar compreendendo muitos ramos da Engenharia, Física, Química e Ciência dos Materiais. A sua grande evolução foi acentuada devido aos progressos em recobrimentos e tratamento superficiais, motivados pela compreensão de que a superfície, para um grande número de aplicações, é a parte mais importante dos componentes. Muitas falhas em componentes têm sido associadas aos fenômenos localizados na sua superfície como: trincas, inclusões, contornos de grão e transformações de fases^[11,24-32,35,36,38,39,110,111].

2.1. Modificação de Superfícies de Materiais

Atualmente, as modificações que podem ser incorporadas à superfície dos materiais podem ser basicamente classificadas em dois tipos: 1) com formação de interfaces (recobrimentos por filmes) e 2) sem formação de interface (modificações de superfícies por tratamentos térmicos, químicos, termoquímicos, eletroquímicos, plasmas e implantação de íons)^[11,21,58].

A interface pode ser definida como uma região na estrutura dos materiais em que ocorrem mudanças das propriedades físicas, químicas e estruturais. Estas diferenças de propriedades induzem o sistema a apresentar comportamentos químicos, físicos e estruturais diferentes entre a superfície e o restante do corpo da peça (substrato). No caso de filmes, as interfaces são superfícies internas, formadas pela superfície interna do filme e pela superfície externa do substrato.

Nos processos envolvendo a deposição de filmes (como: eletroquímico, vaporização/deposição por feixe de elétrons, deposição física via fase vapor (physical vapor deposition - PVD), deposição química via fase vapor (chemical vapor deposition - CVD), a limitação principal é a aderência do filme ao substrato^[11,21,58]. A formação de

uma interface com propriedades químicas e/ou físicas diferentes daquelas do filme e do substrato podem torná-la incapaz de absorver tensões mecânicas, resultando em uma adesão fraca ou mesmo inexistente. Na Figura 2.1 é apresentada esquematicamente a formação de uma interface definida entre o filme e o substrato, em que se evidencia uma variação bastante abrupta na concentração de átomos do filme nesta região. Neste caso, não haverá aderência se não ocorrer uma interação química muito forte entre os átomos do filme e do substrato.

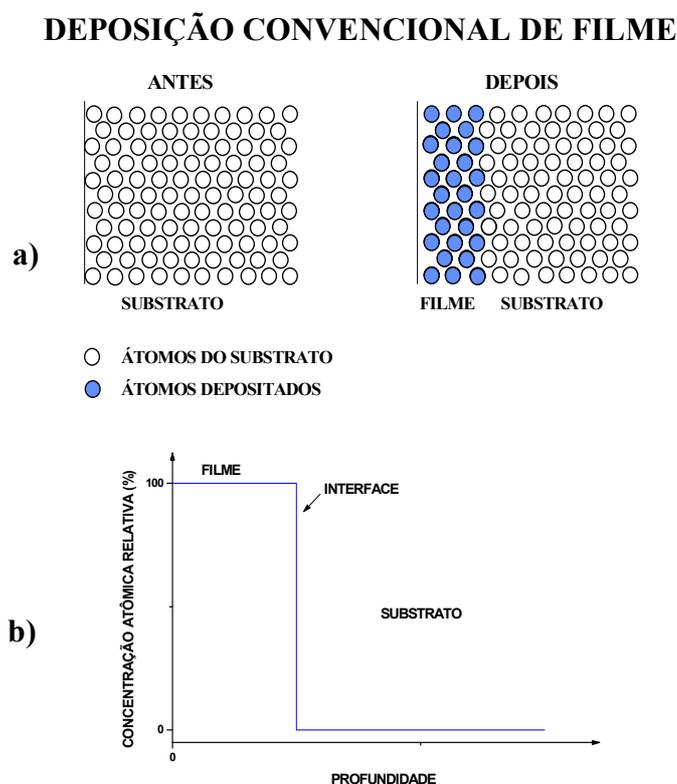


FIGURA 2.1. a) Distribuição característica de átomos na interface filme-substrato e b) representação da variação da concentração dos átomos do filme em função da profundidade a partir da superfície modificada
 FONTE: [11, 58].

As técnicas de modificação de superfícies sem formação de interfaces mais utilizadas comercialmente são: carbonetação (cementação), nitretação, carbonitretação, boretação. Nestes processos, os átomos de nitrogênio, carbono e boro penetram nas superfícies dos

materiais por difusão, formando preferencialmente soluções sólidas, mas pode ocorrer também a formação de nitretos, carbetos, carbonitretos e boretos com os átomos dos elementos componentes do substrato. A curva característica de distribuição dos elementos químicos próximos à superfície do substrato é apresentada na Figura 2.2. Atualmente, com o avanço da tecnologia de plasmas os processos citados têm resultado em uma maior homogeneidade da superfície modificada e em um eficiente controle da espessura da região modificada. O processo de implantação iônica por feixe ou por imersão em plasmas permitem melhores resultados, mas não são ainda economicamente competitivos e, portanto, ainda são utilizados apenas para aplicações especiais. Neste caso, não ocorre a formação de uma interface definida entre o filme e o substrato (Figura 2.2).

MODIFICAÇÃO DE SUPERFÍCIES MEV FORMAÇÃO DE INTERFACE

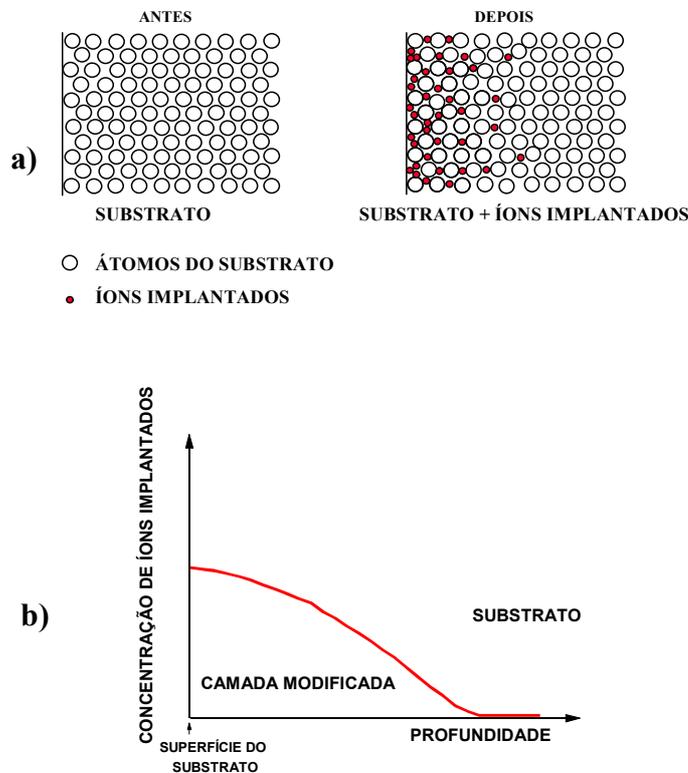


FIGURA 2.2. Modificação de superfície de materiais com variação gradual da composição química a partir da superfície: a) estrutura cristalina apresentando a interface diluída e b) curva característica da concentração atômica relativa do elemento dominante no filme em função da profundidade de penetração do átomo a partir da superfície do filme FONTE: [11, 58].

A combinação de técnicas de deposição de átomos e/ou íons, de difusão termicamente ativada e/ou implantação de íons visa diluir a interface filme-substrato, como apresentado esquematicamente na Figura 2.3. Estas técnicas, chamadas de mistura de átomos e/ou íons devem ser aplicadas em situações onde é difícil se obter a diluição da interface entre o filme depositado e o substrato. Geralmente, a diluição desta interface é obtida por processos tradicionais como a difusão termicamente ativada ou por processos

mais sofisticados como a implantação iônica intercalada com a deposição de filmes muito finos.

DEPOSIÇÃO COM DILUIÇÃO DA INTERFACE FILME-SUBSTRATO

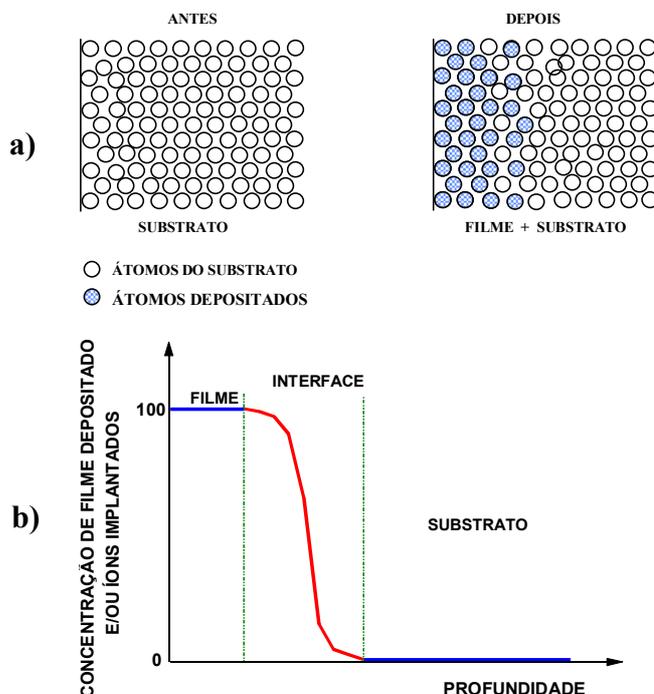


FIGURA 2.3. Combinação de deposição de filmes com técnica para diluição da interface filme-substrato: a) estrutura cristalina apresentando a interface diluída e b) curva característica da concentração atômica relativa para o elemento dominante no filme versus profundidade a partir da superfície do filme.

FONTE: [11, 58].

A escolha da(s) técnica(s) deve ser baseada em uma série de fatores, tais como, grau de compatibilidade de tamanho e/ou carga dos íons envolvidos (para formação de soluções sólidas completas ou parciais), capacidade de formação de compostos químicos entre os átomos do filme e do substrato, grau de coerência cristalográfica na interface, entre outras^[82,112-116].

2.2. Tratamentos para Modificações de Superfícies de Materiais com Formação de Interfaces Definidas

Os tratamentos superficiais de materiais com formação de interfaces mais utilizados são^[4,7,8,11,17,21,26-30,35,36,49,79,80,82-84,112-121].

- tratamentos eletroquímicos;
- deposição via fase vapor;
- deposição por *sputtering* e
- deposição por plasma: *ion plating*, CVD, PVD, combinação CVD/PVD, deposição por arco.

As principais vantagens da utilização das técnicas de modificações de superfícies de materiais com formação de interfaces definidas são:

- técnicas que utilizam baixas energias para a deposição;
- o custo dos equipamentos é relativamente baixo e
- a maior parte do pessoal empregado não precisa ser altamente especializado.

As principais desvantagens das modificações de superfícies de materiais em que ocorrem a formação de interfaces definidas são:

- Termodinâmicas: muitos compostos metaestáveis não se formam nas temperaturas e pressões utilizadas.
- Físicas: certos materiais não se difundem satisfatoriamente na estrutura do substrato, gerando falhas na aderência do filme.
- Meio ambiente: alguns processos produzem subprodutos tóxicos que são muito danosos ao meio ambiente.
- Variações dimensionais: em muitos casos em que se necessita de tolerância muito alta estes processos são inadequados.
- Mudanças na microestrutura: geralmente resultante de processos em que ocorre aquecimento indesejável (difusão e/ou recristalização do filme e/ou mudanças de fases).

2.3. Tratamentos para Modificações de Superfícies de Materiais sem Formação de Interface

As técnicas de modificações de superfícies de materiais, sem formação de uma interfaces definidas entre a região modificada e o interior do material do substrato, mais utilizadas são ^[4,7,8,11,17,21,26-30,35,36,49,79,80,82-84,112-121].

- tratamentos térmicos;
- tratamentos químicos;
- tratamentos termoquímicos: nitretação, cementação, nitro-carbonetação, boretação, carbo-boretção;
- tratamentos por plasma: nitretação, cementação, nitro-carbonetação, boretação, carbo-boretção e
- implantação iônica: feixe de íons e imersão em plasmas.

As principais vantagens da utilização das técnicas de modificações de superfícies de materiais sem formação de interfaces definidas são:

- rapidez: em alguns casos a duração do tratamento é de poucos minutos;
- limpeza: resultam em superfícies sem resíduos indesejáveis;
- meio ambiente: praticamente não são produzidos resíduos tóxicos e
- variações dimensionais: são muito pequenas.

As técnicas que envolvendo energias altas dos íons a serem implantados ou depositados nas superfícies dos materiais, não estão limitadas por considerações:

- a) Termodinâmicas: permite a formação de compostos estáveis e/ou metaestáveis e
- b) Físicas: permitindo a implantação de qualquer espécie atômica em qualquer material (substrato), pois esta técnica não é limitada pela difusão das espécies iônicas implantadas na superfície do substrato.

As principais desvantagens das modificações de superfícies de materiais que não promovem a formação de interfaces definidas são:

- a necessidade de investimentos iniciais altos e pessoal altamente especializado;
- em alguns casos, dependem da linha de visão (implantação por feixe de íons);
- a espessura da camada implantada tende a ser pequena, da ordem de 5 a 500nm e
- teoricamente, qualquer elemento ou composto químico pode ser implantado/formado, mas na prática, existem dificuldades em vaporizar e ionizar certos metais e alguns compostos químicos em densidades apropriadas.

Na Tabela 2.1 são apresentadas as principais áreas de aplicação, o uso e os tipos de materiais envolvidos em cada caso para as modificações de superfícies mostradas anteriormente.

TABELA 2.1. Aplicações de materiais com superfícies modificadas.

| ÁREA DE APLICAÇÃO | USO ESPECÍFICO | MATERIAIS ENVOLVIDOS |
|---------------------------|---|--|
| Filmes protetores | Proteção ao desgaste Proteção à corrosão Lubrificante sólido Barreira de difusão Barreira térmica | TiN, TiC, TiCN, TiAlN TiN, BN, CrN, TiB TiN, TiC, MoS TiN, Ti ZrO ₂ (2-15 %p CaO, MgO, Y ₂ O ₃) |
| Medicina | Filmes para implantes cirúrgicos biocompatíveis Camadas biocompatíveis com sangue Filmes para lentes intra-oculares e de contato Esterilização de instrumentação médica | HA (hidroxiapatita), TiN, TiO ₂ Polímeros sintetizados via plasmas Polímeros sintetizados via plasmas H ₂ O ₂ (peróxido de hidrogênio) |
| Filmes decorativos | Peças de cozinha Pulseiras de relógio de pulso, armações para óculos, caixa de cosméticos Jóias e bijouterias | TiN, TiCN, TiO ₂ TiN, TiCN TiN |
| Filmes ópticos | Resistência a arranhões Filtros ópticos Controle da reflexão Controle ambiental Condução elétrica Superfície repelente à água Arquitetônico decorativo | SiO ₂ Dielétricos (MgF ₂ , Al ₂ O ₃ , SiO ₂) Al, Ag, Au, Cu, dielétricos Dielétricos SnO ₂ , In ₂ O ₃ , In-Sn-O ligas (ITO) Polímeros sintetizados via plasmas Metais |
| Microeletrônicos | Resistores e capacitores de filmes finos Contatos elétricos de circuitos integrados Circuitos integrados (VLSI, ULSI) Memórias para comportamento Magnético. Gravações magneto-óptico | In ₂ O ₃ , Sn, Ta, Ta ₂ O ₅ Silicetos de metais nobres (Pd-Si,...) <i>Etching</i> a seco (SF ₆ + Cl ₂) / <i>sputtering</i> de gás nobre <i>Garnets</i> (Y-Fe-O) / ligas de terras raras, transição metal-ligas |

(continua)

TABELA 2.1 – (Conclusão).

| | | |
|---|---|--|
| Filmes têxtil | Repelente à água Prevenção de rugas Antiestática Prevenção de encolhimento Estética/efeitos decorativos | Polímeros sintetizados via plasmas Polímeros sintetizados via plasmas Polímeros sintetizados via plasmas Polímeros sintetizados via plasmas Filmes metálicos |
| Tribológicas, limpeza e proteção química | Endurecimento superficial Limpeza superficial Controle superficial | Nitretamento, carbonetação <i>Sputter-etching</i> <i>Sputter-etching</i> |
| Controle ambiental | Permeabilização de membranas seletivas Condicionamento térmico de edifícios | Polímeros sintetizados via plasmas Filmes metálicos ou dielétricos sobre janela de vidro |

Devido ao atual desenvolvimento da tecnologia de plasmas, muitas das modificações listadas já estão sendo realizadas utilizando processos que envolvem esta tecnologia.

2.4. Filmes de Nitreto de Titânio (TiN) e de Nitreto de Alumínio (AlN)

O desenvolvimento de modificações de superfícies de materiais por filmes de nitretos vem apresentando uma grande evolução nos últimos anos, devido principalmente à necessidade de se obter filmes com maior aderência em substratos metálicos, aumentando assim o seu campo de aplicação^[22,39,41-47,49,57,59,62].

Dentre os filmes mais investigados e convencionalmente utilizados na indústria em ferramentas de corte ou na conformação de metais, os mais importantes são os revestimentos fabricados com filmes de nitreto de titânio e nitreto de alumínio^[22,39,41-45,47,49,57,59]. Na Tabela 2.2 são apresentadas algumas das propriedades físicas e mecânicas destes materiais.

O nitreto de titânio (TiN) é um membro da família dos nitretos de metais de transição refratários que exhibe propriedades características, tanto de materiais covalentes quanto de compostos metálicos. A importância do TiN está em sua alta dureza e sua resistência ao desgaste e à corrosão alta, que permitem seu uso como revestimentos de ferramentas de corte^[39,41,43,50].

É o revestimento mais utilizado, principalmente devido as suas propriedades como a dureza, a adesão e a resistência em temperaturas elevadas. Além disto, o TiN é um material biocompatível e aprovado para o uso pela indústria alimentícia. Por causa de sua biocompatibilidade intrínseca, o TiN é também um material satisfatório para implantes ortopédicos e tem sido utilizado como um filme para próteses de quadris, implantes dentários e em ferramentas para cirurgias^[60-62].

Um outro membro da família de nitretos metálicos de transição refratária e que também exhibe um conjunto de propriedades físicas com características excelentes é o nitreto de alumínio (AlN). A mais notável e importante propriedade exibida por AlN é sua condutividade térmica alta. Em temperatura baixa ($\cong 200^{\circ}\text{C}$), sua condutividade térmica excede até mesmo a do cobre. Esta condutividade alta juntamente com a resistividade e a rigidez dielétrica permitem sua aplicação em componentes microeletrônicos^[59].

Por apresentar uma elevada condutividade térmica, além de um conjunto de propriedades físicas, o nitreto de alumínio (AlN) torna-se um excelente candidato para a substituição da alumina (Al_2O_3) e a berília (BeO) na fabricação de dispositivos eletrônicos de alto desempenho^[59].

TABELA 2.2. Propriedades físicas e mecânicas de TiN e AlN.

| Propriedades | TiN | AlN |
|---|------------|------------|
| Massa específica ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$) | 5,4 | 3,28 |
| Tensão de ruptura (MPa) | 4930 | 300-350 |
| Módulo de elasticidade (GPa) | 250,37 | 310 |
| Dureza Vickers ($\text{kg} \cdot \text{mm}^{-2}$) | 2100 | 1225 |
| Tenacidade à fratura ($\text{MPa} \cdot \text{m}^{-1/2}$) | 5,3 | 3,35 |
| Coefficiente de expansão térmica RT-1000°C ($\times 10^{-6} \text{K}^{-1}$) | 9,4 | 5,6 |

FONTE: [59, 69, 122].

(continua)

TABELA 2.2. (Conclusão)

| | | |
|---|-----------------------------|-----------|
| Condutividade térmica ($W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$) | 28,84 | 340 |
| Resistividade em volume ($\zeta \cdot cm$) | $1,3 \times 10^8$ | 10^{10} |
| Ponto de fusão ($^{\circ}C$) | 2930 | >2200 |
| Forma cristalina | cúbica (cfc) | hexagonal |
| Cor | amarelo-bronze (dourado) | branca |

As aplicações de filmes de nitreto de titânio e de nitreto de alumínio envolvem muitas áreas tecnológicas, como são mostradas na Tabela 2.3.

TABELA 2.3. Aplicações tecnológicas dos filmes de nitreto de titânio e de nitreto de alumínio.

| ÁREAS DE APLICAÇÃO | TIPOS DE APLICAÇÕES | |
|------------------------------|---|--------------------------------|
| | TiN | AlN |
| Médica e odontológica | Revestimentos de instrumentos cirúrgicos, próteses ortopédicas, implantes ortopédicos | - |
| Mecânica | Aumenta a vida útil de ferramentas de corte, de matrizes para estampagem e de peças para turbinas e compressores, proteção de superfícies para uso em ambientes quimicamente agressivos, minimiza o desgaste de rolamentos de esferas | |
| | Baixo coeficiente de atrito, excelente barreira de difusão atômica e iônica | - |
| Química | Material estável quimicamente | - |
| Microeletrônica | Dispositivos eletrônicos mais rápidos e termicamente mais eficientes | |
| | - | Características piezoelétricas |
| Espacial | Dispositivos eletrônicos | |

FONTE: [22, 39, 41-45, 47, 49, 57, 59, 60-62, 122-125].

Atualmente, os métodos mais utilizados para a produção de filmes de nitretos são: i) por PVD) e ii) por CVD^[88,89].

2.4.1. Técnicas de Deposição de Filmes de Nitretos

Existem muitas técnicas de crescimento de filmes de nitretos, sendo que as mais usadas são por: *magnetron sputtering*, plasma assistido por deposição química (PACVD), implantação iônica, mistura dinâmica de plasmas, plasma assistido por deposição via fase vapor (PAPVD), arco catódico e feixe de elétrons combinado com descarga elétrica em arco^[62-76,88,89]. Neste trabalho de tese, utilizou-se dois equipamentos de deposição, que estavam disponíveis, sendo um por arco catódico, cujo sistema de deposição encontra-se na Brasimet em São Paulo e outro por *magnetron sputtering*, alocado no Departamento de Física do Instituto Tecnológico de Aeronáutica (IEFF-ITA).

2.4.2. Obtenção de Filmes de Nitretos por Arco Catódico

Entre as diversas técnicas de evaporação, a de evaporação por arco catódico é a mais versátil tecnologia de filmes PVD (Figura 2.4). O sistema baseia-se na evaporação e obtenção de íons de metal, e ao efeito que produz um arco voltaico de alta amperagem gerado sobre a superfície deste metal (cátodo)^[22,35,36,123-125]. Os íons são focalizados por um campo magnético, acelerados e projetados sobre o substrato a depositar por ação de uma diferença de potencial existente entre os substratos e a câmara do reator. A energia cinética dos íons transforma-se em calor ao chocar contra o substrato e mantém a temperatura durante a fase de deposição. Os compostos formam-se ao introduzir, dentro da câmara, gases reativos de distinta natureza em baixas pressões.

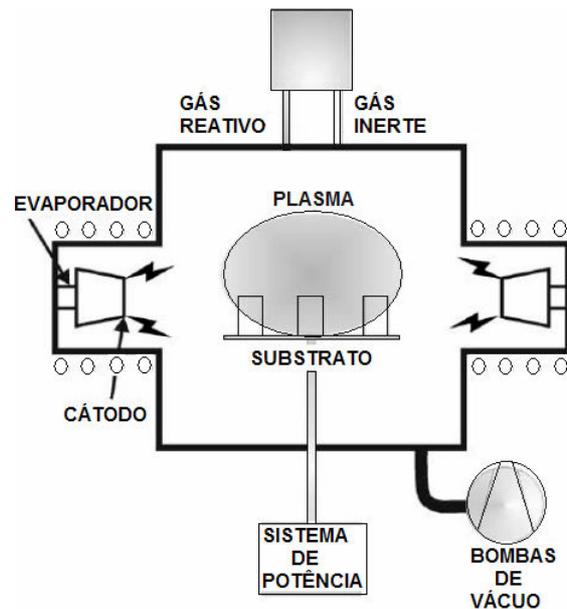


FIGURA 2.4. Esquema de um reator PVD de evaporação por arco catódico.

FONTE: [123].

A evaporação por arco catódico gera uma grande densidade de íons que permite obter espessuras grandes de filmes em tempos muito pequenos, além de possibilitar a evaporação simultânea de metais diferentes e introduzir alternadamente gases reativos distintos.

O processo usa evaporação por arco para criar um plasma altamente ionizado^[124,125]. Isto permite a produção de filmes aderentes para serem aplicados em substratos em baixas temperaturas. O sistema opera efetivamente sobre uma grande quantidade de tipos de materiais e produz filmes com adesão e desempenho superiores tais como: nitreto de titânio (TiN), carbonitreto de titânio (TiCN), nitreto de cromo (CrN), nitreto de alumínio-titânio (TiAlN), nitreto de titânio-alumínio (AlTiN) e nitreto de zircônio (ZrN).

2.4.3. Obtenção de Filmes de Nitretos por Magnetron Sputtering

Este método consiste basicamente na utilização de plasma gerado por *sputtering*^[68,71,120,124,125]. *Sputtering* é um processo de vácuo usado para depositar filmes muito finos sobre substratos para uma larga variedade de propósitos comerciais e científicos. É executado aplicando uma alta voltagem através de um gás em baixa pressão (normalmente gás de argônio em cerca de 5 mTorr) para criar um plasma, que consiste de elétrons e gás de íons num estado de alta energia^[120,124,125]. Durante o *sputtering*, íons do plasma energizado golpeiam um alvo, composto do material de filme desejado, e arranca átomos do alvo para serem lançados com suficiente energia para chegar e reagir quimicamente ao substrato (Figura 2.5).

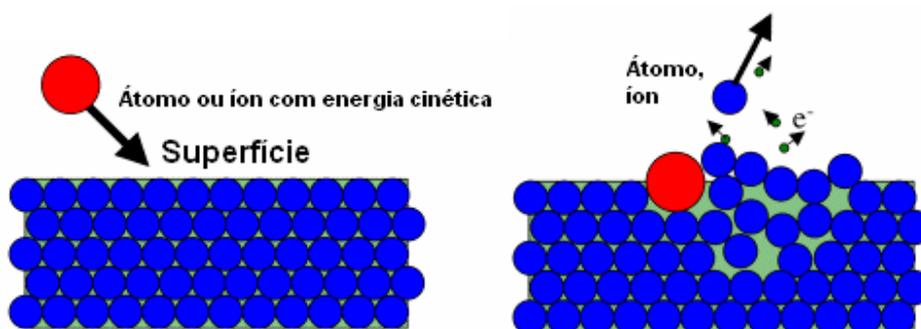


FIGURA 2.5. Princípio de processo por *sputtering*.

FONTE: [124].

2.4.3.1. Magnetron Sputtering

Magnetron sputtering é o método mais largamente utilizado para deposição de filmes finos em vácuo (Figura 2.6)^[62,70,120,124,125]. Apesar do método por *sputtering* convencional (sem *magnetron*) até ser utilizado em algumas áreas de aplicação, a utilização de *magnetron sputtering* chega a um valor de 90% do mercado para deposição por *sputtering*^[120,124,125]. O uso do campo magnético para otimizar a taxa de *sputtering* conduz ao termo *magnetron sputtering*. A taxa de deposição é geralmente 10 vezes maior que o método por *sputtering* convencional. Com este sistema é possível produzir muitos tipos de filmes com alta adesão e dureza tais como: nitreto de titânio

(TiN), nitreto de zircônio (ZrN), carbonitreto de titânio (TiCN), nitreto de titânio alumínio (TiAlN) utilizados em aplicações como ferramentas de máquinas e de cortes.

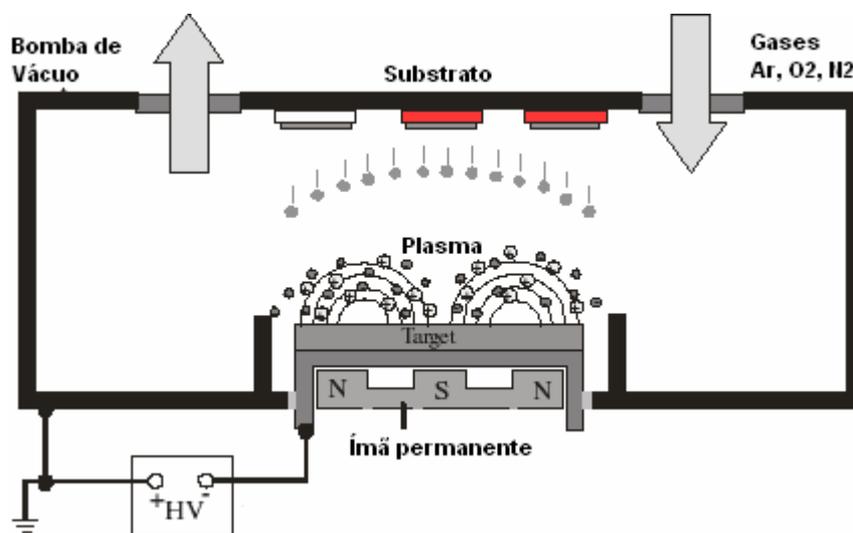


FIGURA 2.6. Desenho esquemático de um sistema PVD por *magnetron sputtering*.

FONTE: [124].

2.5. Técnicas de Caracterização de Filmes Depositados e das Interfaces

A evolução das técnicas de caracterização de superfícies tem sido surpreendente nestas últimas duas décadas. O desenvolvimento e aprimoramento de processos de modificações de superfícies e as novas aplicações tecnológicas têm criado a necessidade de novos tipos de caracterização. De acordo com o tipo de utilização de cada material com superfície modificada são necessários um conjunto adequado de testes para caracterizá-la. Para a caracterização de superfícies para aplicações tribológicas, são listadas as técnicas de caracterização que podem ser utilizadas e disponíveis no Brasil^[90-109]:

1) Caracterização química de superfícies

- EDX (*Energy Dispersive Spectrometry* - Espectrometria por energia dispersiva) - análise qualitativa e semiquantitativa de elementos químicos presentes;

- WDS (*Wavelength Dispersive Spectrometry* – Espectrometria por dispersão de comprimento de onda) - análise quantitativa de elementos químicos presentes;
- AES (*Auger Electron Spectroscopy* - Espectroscopia de elétrons Auger) - análise quantitativa dos elementos químicos presentes nas superfícies e em profundidade a partir desta superfície (perfilamento em profundidade);
- XPS (*X ray Photoelectron Spectroscopy* - Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X) ou ESCA (*Electron Spectroscopy for Chemical Analysis* - Espectroscopia de elétrons para análise química) - análise quantitativa de elementos e de compostos químicos presentes nas superfícies e em profundidade a partir desta superfície (perfilamento em profundidade);
- SIMS (*Secondary Ion Mass Spectrometry* - Espectrometria de massa de íons secundários) - análise quantitativa de elementos e compostos químicos presentes nas superfícies e em profundidade a partir desta superfície (perfilamento em profundidade);
- LEED (*Low Energy Electron Diffraction* - Difração de elétrons de baixa energia) - análise de elementos químicos em filmes muito finos;
- RBS (*Rutherford Back-Scattering* - Retroespalhamento Rutherford) - análise de elementos químicos e compostos presentes;
- PIXE (*Particle Induced X-Ray Emission* - Emissão de raios X induzida por bombardeamento iônico) - análise quantitativa dos elementos químicos presentes e
- MET (Microscopia eletrônica de transmissão) - análise microestrutural e de elementos e compostos químicos.

2) Análise de fases e estados de tensões mecânicas nas superfícies e interfaces

- Difração de raios X convencional - análise de fases cristalinas presentes em filmes médios e espessos;

- Difração de raios X de baixo ângulo - análise de fases cristalinas presentes em filmes finos;
- Difração de raios X de alta resolução - análise de tensões em filmes e
- Espectroscopia Raman - análise de fases, grau de cristalinidade e tensões em filmes.

3. Análise de topografia da superfície

- MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura) - observações de defeitos como poros, microtrincas, rugosidades, grãos e contornos e
- AFM (*Atomic Force Microscopy* - Microscopia de força atômica) - medidas de rugosidade e porosidade superficial da ordem de Ângstrons.

4. Análise dos parâmetros de propriedades mecânicas

- Flexão em 3 e 4 pontos - aderência de filmes parâmetros de propriedades mecânicas (módulo de Young, módulo de Poisson, tensão de cisalhamento filme-substrato);
- Microdureza superficial - dureza e aderência de filmes;
- Nanodureza superficial - dureza, aderência e parâmetros de propriedades mecânicas (módulo de Young, módulo de Poisson, tensão de cisalhamento filme-substrato);
- Pino sobre disco (*Pin-on-disc test*) - teste de cisalhamento e
- Teste de aderência (*Stretch test*)- aderência de filmes.

Neste trabalho são discutidas com mais detalhes apenas as técnicas de caracterização: por EDX, AFM, XPS, RBS e de ensaio mecânico por flexão em três e quatro pontos.

2.5.1. Sistema de Detecção por EDX (*Energy Dispersive Spectrometry - EDS*)

Todo espectrômetro de energia dispersiva possui um detector de estado sólido. Embora possa ser feito de outros elementos, o detector é quase sempre composto de um monocristal de silício dopado com lítio, Si (Li)^[99,103-105].

Devido ao alto grau de perfeição do cristal de silício, os seus elétrons estão adequadamente posicionados na rede cristalina. Para promover pequenas modificações nesta estrutura são normalmente utilizadas impurezas, tais como o lítio e o boro. Esta impureza faz com que se tenham elétrons livres ou buracos na rede cristalina. Neste caso, quando um feixe de raios X entra no cristal de silício, existe uma alta probabilidade de que ele seja absorvido na interação com um elétron de um dos átomos de silício, produzindo assim um fóton-elétron de alta energia. O fóton-elétron por sua vez dissipa sua energia em interações que estimulam elétrons da banda de valência para a banda de condução, deixando buracos na banda de valência que antes estava completa. Como resultado ocorre a formação de pares elétrons-buracos. Existe uma boa correlação estatística entre a quantidade de energia dissipada e o número de pares elétrons-buracos gerados. Em média, 3,8 a 3,9 eV de energia são dissipados na criação de cada par elétrons-buraco^[99,103-105].

Com este detector, que funciona em conjunto com o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), é possível obter três tipos de análises^[99,103-105]:

- Curvas espectrais;
- Mapeamentos por imagem e
- Mapeamentos por linha.

2.5.2. Microscopia de Força Atômica (AFM)

Microscopia por força atômica (AFM) é uma técnica de varredura por sonda, em que uma ponta posicionada sobre um *cantilever* é varrida dentro de um padrão ao longo da superfície^[106,107]. Devido a forças que atuam entre a superfície e a ponta, o *cantilever* é defletido de sua posição de equilíbrio (Figura 2.7). É possível gravar a deflexão como função do tempo e assim formar uma imagem da topografia da superfície com resolução quase atômica.

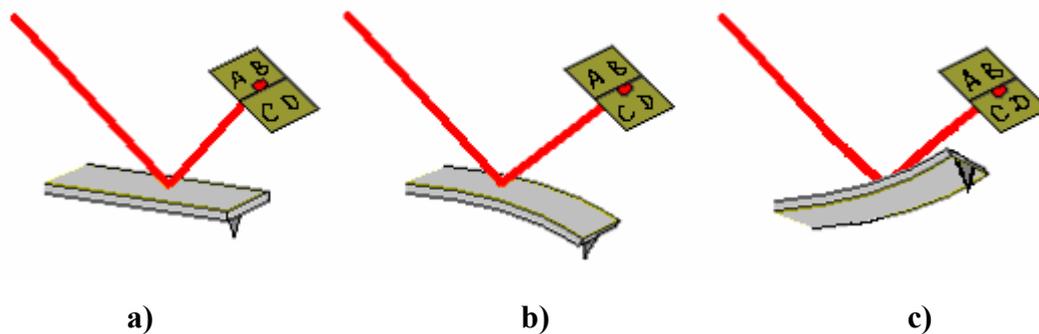


FIGURA 2.7. Deflexões do *cantilever* e deformações do *scanner* em função da força de interação ponta-superfície: a) força de referência, b) força de interação maior que a referência e c) força de interação menor que a referência.

A Figura 2.8 apresenta os componentes básicos de um AFM. O sistema de detecção da intensidade da força de interação ponta-superfície é simples, estável e de baixo ruído. Esse sistema basicamente é composto por um *cantilever*, um laser e um fotodetector. O feixe do laser que incide na superfície superior espelhada do *cantilever* é refletido até o fotodetector que transfere as informações para um computador.

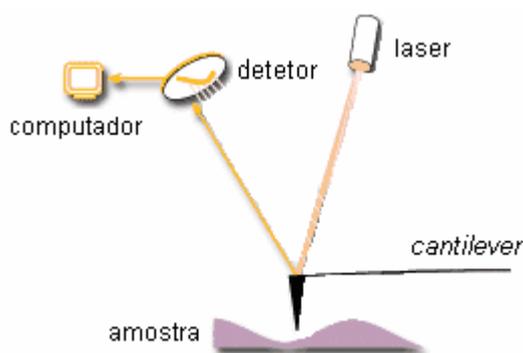


FIGURA 2.8. Componentes básicos de um equipamento AFM.

O fotodetector é dividido em quatro quadrantes (Figura 2.7), denominados A, B, C e D. É possível monitorar a intensidade do feixe do laser que atinge o fotodetector na sua parte superior (A+B), inferior (C+D), esquerda (A+C) e direita (B+D). À medida que a amostra é varrida sob a ponta, a intensidade da força de interação ponta-superfície varia de acordo com a morfologia da superfície da amostra. A deflexão do *cantilever* e a

região do fotodetector atingida pelo feixe do laser dependem da intensidade da força de interação ponta-superfície. A diferença entre as intensidades dos sinais que atingem a parte superior e inferior do fotodetector é utilizada pelo sistema de realimentação para definir o deslocamento vertical a que a amostra será sujeitada, de modo a manter a intensidade da força de interação ponta-superfície constante, com o valor de referência.

Os fotodetectores utilizados em AFM, são capazes de medir deslocamentos do feixe do laser tão pequenos quanto 1 nm. Desse modo, o arranjo óptico do sistema de detecção permite obter imagens com resolução lateral da ordem de nanômetros e resolução vertical melhor que 0,1 nm. Na microscopia de força atômica a imagem da superfície da amostra é formada de acordo com as deformações do *scanner* nas direções x, y e z. Cada valor do par (x,y) define um pixel da imagem de AFM, que será associado um tom de cinza definido pelo valor de z.

Cada varredura completa da amostra na direção x (varredura rápida) corresponde uma linha da imagem de AFM. Completada uma varredura na direção x, o *scanner* desloca a amostra na direção y (varredura lenta) e uma nova linha da imagem é gerada. A Figura 2.9 apresenta uma imagem de AFM da superfície de um filme de TiN indicando as direções de varredura rápida e lenta.

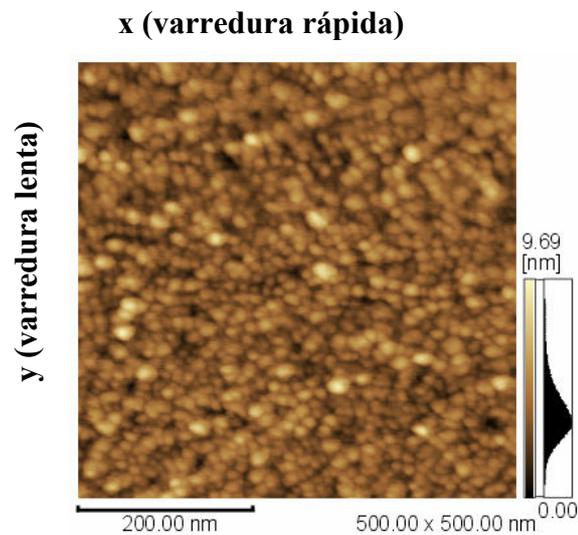


FIGURA 2.9. Imagem por AFM de uma superfície de um filme de TiN depositado sobre Si (001).

Vários tipos de forças de interação ponta-superfície atuam durante a aquisição de uma imagem de AFM. As principais são:

- forças de Van der Waals;
- forças eletrostáticas;
- forças de tensão superficial e
- forças coulombianas.

As grandezas relativas dessas forças dependem da natureza da amostra e da ponta, da distância ponta-superfície, do meio ambiente em que a imagem está sendo adquirida e do modo de operação do AFM. Em geral, as forças de Van der Waals são dominantes. A Figura 2.10 apresenta o comportamento da força de Van der Waals em função da distância ponta-superfície.

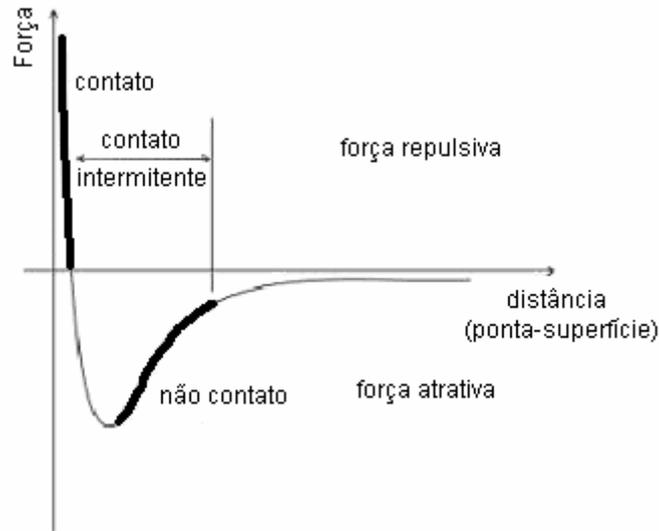


FIGURA 2.10. Força de Van der Waals entre a superfície da amostra e a ponta em função de sua distância relativa.

FONTE: [106, 107].

Quando a distância ponta-superfície é grande, a força de interação é praticamente nula. À medida que a ponta e a amostra se aproximam, forças de longo alcance passam a atuar e a força de interação torna-se atrativa ($\text{força} < 0$). Forças atrativas resultam quando a distância ponta-superfície se encontra aproximadamente no intervalo de 1nm a 10nm. Se a distância ponta-superfície é diminuída ainda mais, a força de interação torna-se repulsiva ($\text{força} > 0$). A força repulsiva resulta das interações entre orbitais eletrônicos dos átomos da superfície da ponta e da amostra e cresce rapidamente à medida que a distância ponta-superfície tende a zero. Forças repulsivas atuam quando a distância ponta-superfície é da ordem de poucos Angstroms.

Dependendo das características de superfície da amostra e da propriedade que se está interessado em analisar, pode-se operar o AFM em três modos diferentes:

- modo contato (região de forças repulsivas);
- modo contato intermitente (região de forças atrativas e repulsivas) e
- modo não-contato (região de forças atrativas).

As regiões de trabalho dos modos contato e não contato são ilustradas na Figura 2.10.

2.5.3. Espectroscopia de Fotoelétrons por Raios X (XPS)

Uma das técnicas usadas para estudar e medir a composição química da estrutura das camadas superficiais é o ESCA (espectroscopia de elétrons por análise química), também chamado de XPS (espectroscopia de fotoelétrons por raios X)^[108,109].

Esta técnica é usada principalmente nos seguintes campos de aplicação:

corrosão, catálise, materiais, semicondutores, polímeros e, fundamentalmente, investigação de materiais.

2.5.3.1. Efeito Fotoelétrico

O princípio básico da técnica de XPS é o efeito fotoelétrico que pode ser explicado através do diagrama de níveis de energia apresentado na Figura 2.11. As três linhas de baixo, E_1 , E'_1 e E''_1 , representam as energias dos elétrons das camadas mais internas K e L de um átomo. As três linhas de cima, E_v , E'_v e E''_v , representam alguns dos níveis de energia de outros elétrons de valência ou de uma camada.

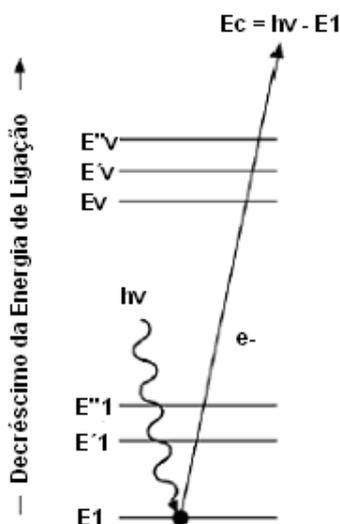


FIGURA 2.11. Representação esquemática do processo XPS^[126].

Na espectroscopia de fotoelétrons, uma fonte de radiação eletromagnética é usada para ejetar os elétrons da amostra. Dois tipos de fontes convencionais de fótons podem ser usadas: lâmpada de descarga de hélio, que produz radiação ultra-violeta ($h\nu = 21,2$ e $40,8$ eV, para He I e He II, respectivamente), dando origem à espectroscopia de fotoelétrons excitados por ultra-violeta (*ultraviolet photoelectron spectroscopy* - UPS), e raios X moles ($h\nu = 1486,6$ e $1253,6$ eV para as linhas $K\alpha$ de Al e Mg, respectivamente), usados na espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (*X-ray photoelectron spectroscopy* - XPS)^[108,109]. Para análise de superfícies, XPS é muito mais importante que UPS, pois esta é mais específica aos elétrons de valência. O rápido desenvolvimento na instrumentação, interpretação dos resultados e aplicações fez de XPS a mais poderosa técnica espectroscópica de superfícies, sendo hoje empregada na análise de vários tipos de amostras (metais, polímeros, cerâmicas, compósitos, semicondutores e amostras biológicas; na forma de lâminas, fibras, pós, partículas ou filmes)^[108,109].

Na prática, estende-se de 10 eV, próximo à energia ligante (13,6 eV) do elétron num átomo de hidrogênio, até energias em torno de 0,1 MeV. Nessas energias, fótons podem penetrar no sólido e interagir com os elétrons no interior da superfície. Fótons de baixa energia são utilizados para estabelecer o espectro visível, associado a elétrons fracamente ligados mais externos. Esses elétrons mais externos estão envolvidos na ligação química e não estão associados com nenhum átomo específico e, conseqüentemente, não são úteis para identificação do elemento.

A energia transportada por um fóton de raios X ($h\nu$) é absorvida pelo átomo alvo, levando à origem do estado excitado, que é relaxado pela emissão de um fotoelétron (ionização de átomo) proveniente das camadas eletrônicas mais internas do átomo^[108,109].

A energia cinética E_c do fotoelétron que deixa o átomo alvo depende da energia do fóton incidente, $h\nu$, e é expressa pela lei fotoelétrica de Einstein,

$$E_c = h\nu - E_L - \phi \quad , \quad (2.1)$$

em que E_L é a energia de ligação do fotoelétron com relação ao nível de Fermi e ϕ é a função-trabalho do espectrômetro, que é um fator que corrige o meio eletrostático em que o elétron é formado e medido^[108,109]. Em XPS mede-se a intensidade de fotoelétrons $N(E)$ como função de suas energias cinéticas (E_c). Porém, os espectros de XPS são usualmente apresentados na forma de gráficos, no qual $N(E)$ é uma função de E_L .

Uma técnica torna-se sensível à superfície se a radiação a ser detectada não percorrer mais do que algumas camadas atômicas (0,5 a 3,0 nm) através dos sólidos. Os elétrons com energia cinética entre 10 e 1500 eV são ideais ao estudo de superfícies, pois seus caminhos livres médios nos sólidos são da mesma ordem de energia^[108,109]. Em XPS, os fotoelétrons possuem energia cinética na faixa de 100 a 1400 eV, e quando gerados próximos a superfície tornam esta técnica bastante adequada ao estudo da superfície de sólidos^[108,109].

Os elementos presentes na superfície da amostra são caracterizados diretamente pela determinação das energias de ligação dos picos fotoelétricos. Isso se dá pelo fato de que os níveis de energia do processo de fotoemissão são quantizados. Sendo assim, os fotoelétrons possuem uma distribuição de energia cinética de picos discretos relativos às camadas eletrônicas do átomo foto-ionizado. A Figura 2.12 apresenta um espectro exploratório por XPS.

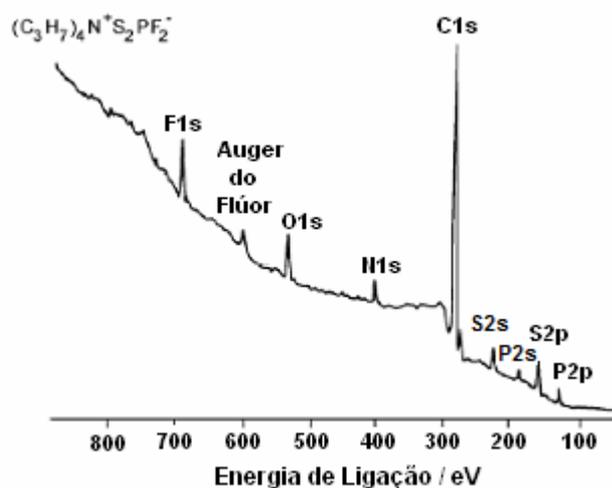


FIGURA 2.12. Espectro exploratório de XPS de uma amostra, contendo vários componentes suportados sobre alumina^[127].

Este espectro apresenta picos provenientes de uma amostra contendo vários componentes suportados sobre alumina, utilizando radiação do ânodo de magnésio^[127]. Nota-se que as interferências por superposição de picos são insignificantes, pois os picos tendem a ser bem separados, até mesmo no caso de elementos adjacentes na Tabela Periódica, como carbono, nitrogênio, oxigênio e alumínio. Observa-se que as energias de ligação para os elétrons 1s aumentam com o número atômico, pois há um aumento da carga positiva do núcleo ($C1s < N1s < O1s$), e que mais de um pico para um dado elemento pode ser observado, como é o caso do enxofre, que apresenta picos para os elétrons dos níveis 2s e 2p.

Na prática, os dados de XPS são usados como se fossem característicos dos átomos como estão antes do evento do efeito fotoelétrico acontecer. Porém, os dados de fotoemissão representam um estado no qual o elétron acabou de deixar o átomo^[108,109].

2.5.4. Análise de Materiais por Feixe de Íons

O método de análise RBS (*Rutherford Backscattering Spectrometry*), juntamente com o método de análise PIXE (*Proton Induced X-Ray Emission*), fazem parte de um conjunto

de métodos nuclear-espectroscópicos mais amplo, denominado genericamente de métodos de análise de materiais por feixe iônico, (*Ion Beam Analysis* - IBA). Esses métodos têm em comum a utilização de feixes de íons (H^+ , He^+ , He^{2+} , etc.) monoenergéticos, com energia da ordem de alguns MeV e dezenas de nA de corrente, sendo usados para a determinação de composição elementar e perfil elementar em profundidade de filmes finos e materiais em geral. A energia dos íons de alguns MeV/u.m.a. limita a profundidade analisada a alguns μm . Por isso, estas técnicas são também conhecidas como de caracterização de filmes finos. Quando combinados, os métodos RBS e PIXE permitem identificar e quantificar todos os elementos da Tabela Periódica, exceto H e He, com limites de detecção variando de frações de por cento até ppm em amostras espessas e fração de monocamada ($\sim 10^{15} \text{ cm}^{-2}$) em filmes finos.

2.5.4.1. Espectroscopia de Retroespalhamento Rutherford (*Rutherford Backscattering* - RBS)

No retroespalhamento Rutherford, partículas monoenergéticas de um feixe de íons colidem com átomos de uma amostra, são retroespalhadas e detetadas por um detetador que mede a energia (Figura 2.13). A energia destas partículas dependerá da profundidade de penetração na amostra até que ocorra a colisão e o retroespalhamento e da massa dos átomos com os quais colidiram^[101,102]. Na colisão, a energia é transferida da partícula incidente para o átomo estacionário. A taxa de redução da energia da partícula espalhada depende da razão das massas da partícula incidente e do átomo alvo e permite determinar a identidade do átomo alvo. Identificado o átomo alvo, sua massa específica em átomos.cm^{-2} pode ser determinada a partir da probabilidade de colisão entre as partículas incidentes e os átomos do alvo, medindo-se o número total de partículas detetadas, p_d , para um certo número p_i , de partículas incidentes. A conexão entre p_d e p_i é dada pela seção de choque de espalhamento. Finalmente, a distância à superfície do local onde ocorreu a colisão pode ser inferida a partir da perda de energia da partícula em seu percurso no interior da amostra. Quando um íon se move através da matéria, ele perde energia por meio de inúmeras colisões com os elétrons no material. Devido à reduzida dimensão do núcleo atômico, a probabilidade de espalhamento

nuclear é muito pequena quando comparada com a de interação com os elétrons, podendo, portanto, ser desprezada numa primeira aproximação. Sendo a perda de energia diretamente proporcional ao comprimento da trajetória percorrida pela partícula no interior da amostra, é possível estabelecer uma escala de profundidade e associar a energia da partícula detetada ao local em que ocorreu a colisão. O grande sucesso das análises RBS com feixes de H^+ e He^+ com energia da ordem de 2,0 MeV, deve-se, em particular, à possibilidade de modelar teoricamente os espectros experimentais com excelente precisão a partir de princípios fundamentais, apenas supondo um espalhamento clássico em campo de forças central.

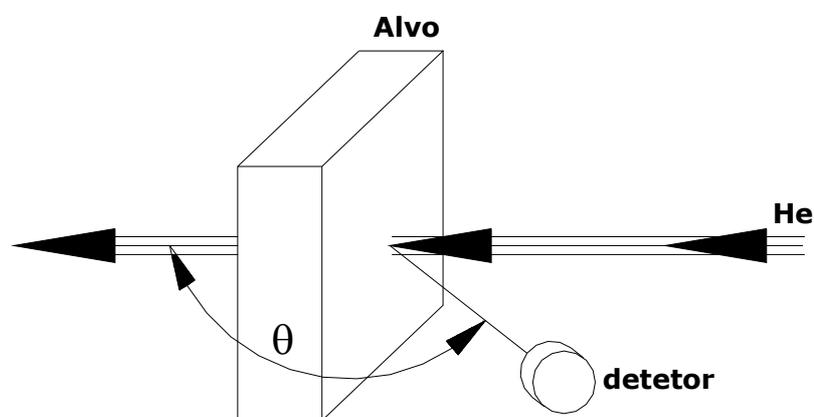


FIGURA 2.13. Representação da técnica de retroespalhamento Rutherford baseada no bombardeamento de uma superfície por partículas alfa.

Partículas espalhadas no interior de uma amostra perdem energia tanto no caminho de entrada como no caminho de saída, rumo ao detetor. No esquema da Figura 2.14, partículas de um feixe com energia E_0 incidem com ângulo θ_1 , penetram até a profundidade Δx e emergem com energia E_2 e ângulo θ_2 (note que θ_2 é o suplemento do ângulo θ definido na Figura 2.14). Os ângulos θ_1 e θ_2 são definidos sempre positivos, independentemente do lado que estiverem, relativamente ao eixo normal da amostra.

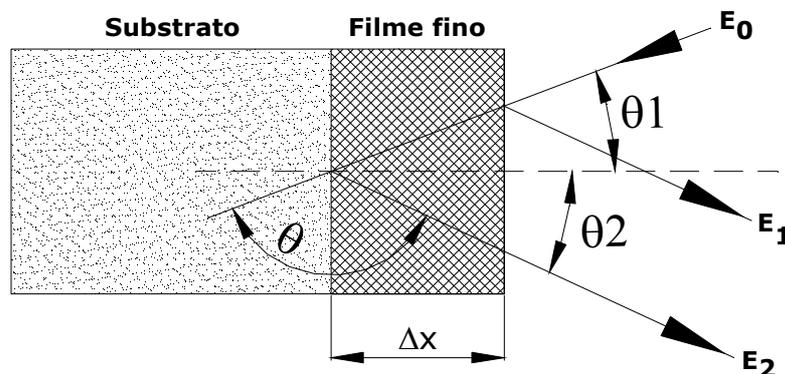


FIGURA 2.14. Representação esquemática do espalhamento das partículas.

2.5.4.2. Interpretação e Tratamento de um Espectro RBS

Um espectro RBS é um gráfico da intensidade (taxa de contagens) em função da energia das partículas detetadas. Um espectro é na realidade um histograma, em que o eixo das energias (abscissa) é dividido em 512 ou 1024 canais. Cada canal corresponde a um pequeno intervalo de energia, da ordem de 5 keV/canal. Na Figura 2.15, é apresentado um espectro de uma análise RBS de um filme fino de um determinado metal com espessura t , depositado sobre substrato de silício. O valor de H_M representa a altura do patamar do metal (filme), H_{Si} é a altura do patamar do silício (substrato), ΔE_M representa a quantidade de energia perdida pelas partículas alfa retroespalhadas por átomos de metal na interface metal/substrato, E_1 corresponde à energia das partículas espalhadas na superfície e E_2 a energia das partículas espalhadas após percorrer uma distância Δx dentro do metal. Conforme o diagrama, o feixe de íons que incide na amostra com energia E_0 , é espalhado na superfície, com energia $E_1 = K_M E_0$. Ao atingir a interface com o substrato, a energia do feixe é $E_1 = E_0 - \Delta E_M$. Em primeira aproximação, ΔE_M pode ser calculado, mas para sua determinação é necessário saber a estequiometria do filme na qual em geral, é a incógnita do problema. No caso, usam-se métodos iterativos e programas de computador que permitem simular espectros RBS para uma dada composição/estrutura da amostra^[101,102].

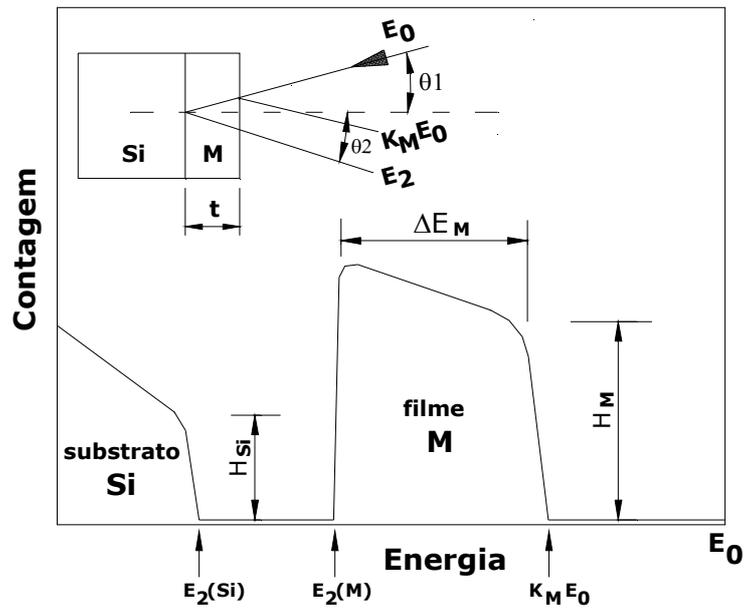


FIGURA 2.15. Espectro RBS de um filme fino de metal com espessura t sobre substrato de silício.

Na interface, as partículas do feixe são espalhadas com energia $K_{Si}E_1$ caso colidam com átomos de silício (substrato) e $K_M E_1$, se colidirem com átomos do metal (filme). As partículas espalhadas, cada qual com sua energia, são, mais uma vez, freadas em seu caminho de saída através do filme rumo ao detetor, emergindo respectivamente com energias:

$$E_2(\text{Si}) = K_{Si}E_1 - [\eta].t \quad \text{e} \quad E_2(\text{M}) = K_M E_1 - [\eta].t \quad , \quad (2.2)$$

em que η é a perda de energia de uma partícula com alta velocidade num meio material nas condições e energias de interesse em análises RBS^[101,102].

2.5.5. Método de Flexão em Três e Quatro Pontos

Outro método bastante conhecido, e que também pode ser utilizado para caracterização de superfícies, é o teste de flexão em três e quatro pontos^[128-131].

Este método consiste de um corpo de prova longo com seção transversal circular ou retangular. O corpo de prova é suportado em dois pontos separados por uma distância L e é carregado no centro, no caso de flexão em três pontos, e próximo das extremidades, no caso de flexão em quatro pontos (Figuras 2.16 e 2.17), respectivamente. O modelo para este tipo de ensaio é dado por :

$$\sigma_{m\acute{a}x.} = \frac{M \cdot c}{I} \quad , \quad (2.3)$$

em que:

M = momento fletor máximo;

c = distância do centro do corpo de prova até uma das extremidades e

I = momento de inércia da seção transversal do corpo de prova.

No ensaio de flexão por três pontos, a tensão máxima de tração ocorre na superfície inferior do corpo de prova e na mesma direção da força aplicada (Figura 2.16). Isto resulta em uma concentração de tensões nesta direção e a ruptura tende a ocorrer no ponto em que se tem $\sigma_{m\acute{a}x.}$ ^[128,130,131].

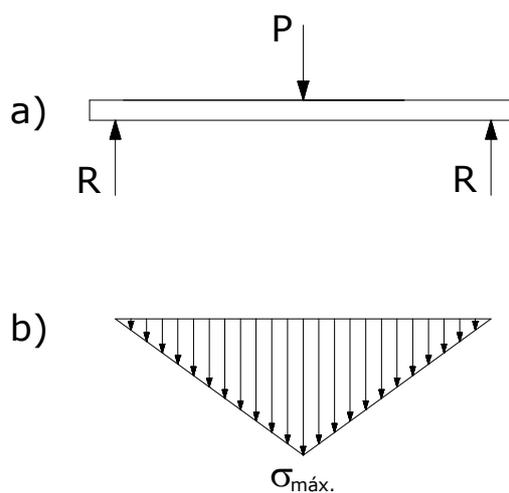


FIGURA 2.16. Desenho esquemático do ensaio de flexão em 3 pontos em substrato com filme: a) posição de aplicação da carga P e reação dos dois apoios e b) distribuição da tensão ao longo do corpo de prova ^[128,131].

No ensaio de flexão em quatro pontos, a tensão máxima de tração ocorre também na superfície inferior mas em toda superfície entre as forças aplicadas conforme o desenho esquemático da Figura 2.17. Este ensaio oferece valores mais uniformes, devido à tensão máxima estar distribuída numa região maior do corpo de prova^[129,131].

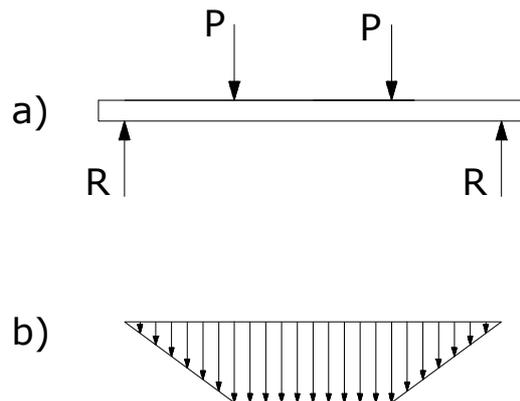


FIGURA 2.17. Desenho esquemático do ensaio de flexão em 4 pontos para substrato com filme: a) posição de aplicação das cargas P e reação dos dois apoios e b) distribuição da tensão ao longo do corpo de prova. A tensão máxima ocorre na região compreendida entre as cargas aplicadas P^l.

FONTE: [128, 131].

Este tipo de ensaio de flexão permite a obtenção de valores bastante reprodutíveis para a deflexão máxima antes da ruptura, $\sigma_{\text{máx.}}$, e a tensão de ruptura^[128,130,131].

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste trabalho estão sendo propostas técnicas de diluição de interface filme-substrato: a) difusão ou interdifusão provocadas por temperatura; b) filmes funcionais, cuja composição química varia gradativamente em função da espessura do filme. São estudados os filmes e as interfaces formados entre o substrato de aço e filmes de TiN e do AlN. A Figura 3.1 apresenta, esquematicamente, o projeto de formação da interface diluída que

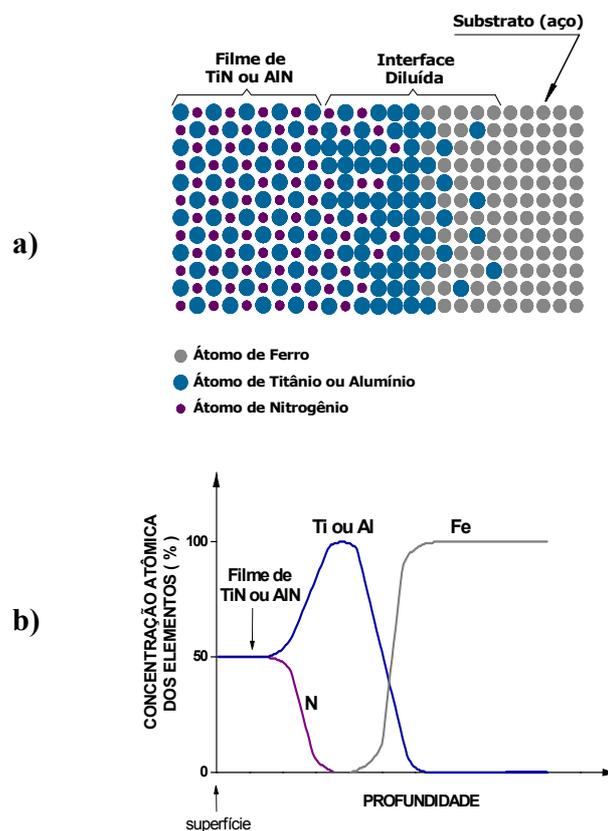


FIGURA 3.1. Proposta esquemática de obtenção de filmes funcionais de TiN e AlN em substratos de aço utilizando diluições de interfaces.

está proposto neste projeto de tese. Para a obtenção de filmes funcionais, a deposição deverá ser feita variando a relação cátion metálico-N no filme, formando compostos estequiométricos e não-estequiométricos resultando em interfaces diluídas^[58,132].

A proposta principal deste trabalho de tese é criar interfaces diluídas, que são regiões onde as propriedades do filme e do substrato variem de forma gradativa. Isto visa criar regiões de absorção das tensões geradas pelo filme depositado.

3.1. Materiais Utilizados

Os materiais selecionados para serem usados como substrato neste trabalho foram:

1. Aço rápido M2 (AISI M2), com composição química característica de: 0,87 % C, 4,20 % Cr, 5,00 % Mo, 6,40 % W e 1,90 % V. Este material, em geral, é utilizado na fabricação de peças que devam possuir resistência ao desgaste abrasivo alta, resistência à compressão alta, tenacidade média, estabilidade dimensional na temperatura boa e temperabilidade excelente. As principais aplicações deste tipo de aço são em ferramentas de usinagem, brocas e cossinetes, punções e machos de estampagem e de corte, moldes para compactação de pós, fusos e componentes mecânicos em injeção de plásticos, ferramentas para forjamento a frio, facas picadoras e circulares^[133].
2. Aço ferramenta D6 (AISI D6), com composição química característica de: 2,05 % C, 0,30 % Si, 0,80 % Mn, 12,50 % Cr e 1,30 % W. Em geral, este material é utilizado na fabricação de peças que devam apresentar resistência ao desgaste abrasivo excelente, resistência à compressão elevada, dureza superficial elevada após o tratamento térmico, temperabilidade boa, estabilidade dimensional boa e resistência ao revenimento boa. As principais aplicações deste tipo de aço são em ferramentas de estampagem, cortes, trechos de material até 3 mm, facas circulares de chapas, ferramentas de repuxo profundo, ferramentas para conformação de dobras, roletes de conformação de tubos e perfis, moldes de compactação de pós

metálicos, cerâmicos e plásticos abrasivos, calibradores e em guias e componentes estruturais sujeitos a desgaste grande^[133].

Os aços rápido M2 (AISI M2) e os aços ferramenta D6 (AISI D6) utilizados neste trabalho foram adquiridos da Uddeholm Aços Especiais Ltda.

Os materiais utilizados para a deposição, titânio (98%) e alumínio (98%), foram adquiridos pela Kurt J. Lesker Company, PA, EUA.

Os gases utilizados foram: argônio (99,999 %), nitrogênio molecular (99,999 %), ambos adquiridos da Air Liquid.

3.2. Procedimento Experimental

Neste Trabalho, foi utilizado um procedimento experimental que teve papel fundamental na execução e análise dos filmes depositados e de suas caracterizações.

Na Figura 3.2 está apresentado o fluxograma deste procedimento experimental resumido utilizado e, em seguida, as etapas em detalhes.

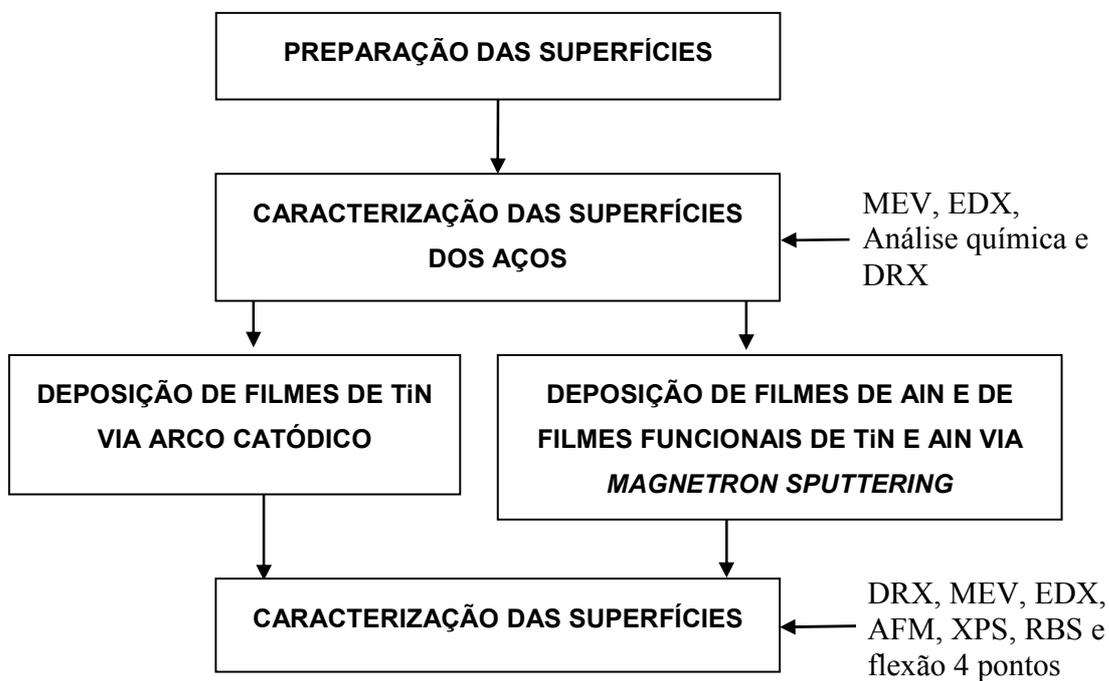


FIGURA 3.2. Fluxograma apresentando um resumo do procedimento experimental utilizado neste trabalho de tese.

3.2.1. Preparação das superfícies dos substratos de aços M2 e D6

As amostras de aços rápido M2 (AISI M2) e aços ferramenta D6 (AISI D6) foram preparadas nas dimensões 20x20 mm por 1 mm de espessura.

O lixamento e o polimento, em apenas uma das superfícies das amostras, foram realizados em uma politriz automática da marca AROTEC, modelo APL-4D.

No procedimento de lixamento das superfícies foram utilizadas lixas para operação a úmido na seguinte ordem de granulação: nº 180, 220, 320, 400, 600 e 1200 (classificação de granulometria das lixas de acordo com a norma ABNT MB481 - Grãos abrasivos aplicados em lixas - Ensaio). Em cada etapa deste procedimento, as superfícies foram lixadas até o desaparecimento dos riscos remanescentes da lixa anterior.

Foram utilizadas lixas com abrasivos de SiC (fabricadas pela 3M).

As amostras com uma de suas superfícies lixadas foram imersas em detergente e submetidas à limpeza em ultra-som por 10 minutos. Em seguida, deu-se início à etapa de polimento utilizando panos (modelo DBM - fornecidos pela AROTEC) e pós abrasivos de alumina com tamanhos de partículas: 9, 5 e 1 μm . Todo processo foi realizado a úmido (água destilada e deionizada). Foram utilizados pós abrasivos na seguinte ordem de abrasivos: 9, 5, 1 e 0,5 μm , sendo este último responsável pela qualidade de polimento final das superfícies das amostras (rugosidade). Esta rugosidade foi medida utilizando AFM e os valores foram de aproximadamente $0,0046 \pm 0,001 \mu\text{m}$.

No polimento em panos foram utilizados pós abrasivos de alumina da marca MICROVIT; Tipo: WCA US.PAT. 3,121,623, procedentes da Micro Abrasives Corporation Westfield.

3.2.2. Caracterização das Superfícies dos Substratos

Antes da deposição dos filmes de TiN e de AlN, foram feitos testes para a caracterização destas superfícies preparadas de acordo com o Item anterior. O objetivo deste procedimento foi estudar a superfície dos aços antes da deposição dos filmes.

Para a caracterização destas superfícies, foram realizadas análises: i) topografia e microestruturais por observações em MEV, ii) químicas qualitativas e semi-quantitativas

pelo uso de curvas espectrais obtidas por EDX, iii) composições atômicas por análise química e iv) de fases presentes por difração de raios X.

3.2.2.1. Análises Topográficas e Microestruturais por MEV

Foram realizadas análises topográficas das amostras de aços M2 e D6, preparadas conforme Item 3.2.1, com aumentos de 1000X e 5000X.

Neste trabalho foi utilizado o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) de modelo JEOL JSM-5310 com detectores secundários para aquisição de imagens e detetor EDX para aquisição de curvas espectrais e mapeamentos^[103].

3.2.2.2. Análises Químicas das Superfícies por EDX

Foi utilizado um substrato de aço M2 e outro de aço D6 para a análise dos elementos químicos presentes, por meio da curva espectral obtida por EDX.

O detetor utilizado neste trabalho foi o de silício dopado com lítio que faz parte do Microscópio Eletrônico de Varredura JEOL JSM-5310^[103].

3.2.2.3. Análises Química das Composições Atômicas

Foram realizadas análises químicas dos aços M2 e VC131 por combustão direta para determinação do C; por gravimetria para determinação de Si e W; e por espectrometria de absorção atômica dos demais elementos.

O determinador de C e S utilizado foi da marca LECO, modelo CS 200. Foi também utilizado o espectrômetro de absorção atômica da marca VARIAN, modelo SpectrAA-20 Plus.

3.2.2.4. Análises das Fases Cristalinas por Difração de Raios X

Foram feitas análises por difração de raios X de todas as superfícies dos substratos preparados para verificação das condições superficiais antes da deposição dos filmes.

O difratômetro de raios X utilizado foi da Philips, modelo PW3710, com filtro de Ni-LFF, anodo de Cu com $\lambda=1,54056 \text{ \AA}$ (radiação $K\alpha$). As amostras foram analisadas utilizando os seguintes parâmetros:

- voltagem de 40kV;
- corrente de 20mA; e
- varredura em 2θ de 30° a 100° .

3.2.3. Deposição de Filmes de Nitreto de Titânio e de Nitreto de Alumínio

Foram realizadas deposições de filmes de TiN e de AlN e de filmes funcionais de TiN e de AlN sobre os substratos de aço AISI M2 e AISI D6.

3.2.3.1. Deposição de Filmes de Nitreto de Titânio

As deposições de filmes de nitreto de titânio foram realizadas em uma câmara de vácuo de aço inox 304, com 900 mm de altura por 650 mm de diâmetro, provida de entrada para gás e medidor de pressão interna. O sistema de vácuo atinge uma pressão de trabalho de 1×10^{-2} mbar. A tecnologia de evaporação utilizada é por arco catódico. O sistema é constituído de quatro fontes de corrente para ativação dos quatro catodos a arco, uma fonte de corrente para catodo de *sputtering* e de um gerador de potência para o *bias* que é aplicado nas amostras.

Para a limpeza das amostras, antes da deposição, foi utilizado um bequer de vidro com detergente especial (marca Extran) e agitação por ultra-som por 10 minutos. O procedimento foi repetido usando acetona p.a. Em seguida, foram depositados filmes de nitreto de titânio sobre os substratos de aço M2 e D6 com superfícies polidas (conforme descrito no Item 3.2.1), usando uma fina camada de titânio intermediária depositada para atuar como camada intermediária entre TiN e os aços. Antes do início de cada deposição, efetuou-se a limpeza da superfície das amostras usando plasma de argônio por 10 minutos. Em seguida foi depositada a camada intermediária de titânio puro, com aproximadamente 10 nm. As condições de deposição utilizadas são apresentadas na Tabela 3.1.

3.2.3.2. Deposição de Filmes de AlN e de Filmes Funcionais de TiN e de AlN

As deposições de filmes de nitreto de alumínio e de filmes funcionais de nitreto de titânio e de nitreto de alumínio foram realizadas em uma câmara de vácuo de aço inox 304 com 900mm de altura por 1000mm de diâmetro, provida de entrada para gás e medidor de pressão interna (Figura 3.3). O sistema de vácuo é composto por uma bomba mecânica e por uma bomba difusora, e controlado por um medidor de pressão absoluta. A temperatura do substrato é medida por um termopar do tipo K. O sistema de vácuo atinge uma pressão de trabalho de 1,5 mTorr. A tecnologia de evaporação utilizada é por *magnetron sputtering* de íons de metais. Este sistema de crescimento de filmes por *magnetron sputtering* foi projetado e construído no Departamento de Física do Instituto Tecnológico de Aeronáutica (IEFF).



FIGURA 3.3. Sistema por *magnetron sputtering* para deposição de filmes de AlN e de filmes funcionais de TiN e de AlN.

Para a limpeza das amostras, antes da deposição, foi utilizado o mesmo procedimento já descrito no Item 3.2.3.1, com exceção da limpeza dos substratos por *sputtering* por não existir neste sistema. Foi feita uma deposição de filme de AlN por duas horas e medida por perfilômetro para obter uma taxa de deposição. Com esta taxa foi possível estimar o tempo necessário para obtenção destes filmes com espessuras de 250 nm. Em seguida, foram depositados filmes de nitreto de alumínio e filmes funcionais de nitreto de titânio e de nitreto de alumínio sobre substrato de aço M2 e D6 com superfícies polidas (conforme o Item 3.2.1), usando uma fina camada de titânio intermediária para TiN e de alumínio intermediária para AlN, depositada para atuar como camada intermediária entre os filmes de nitretos e os aços. Antes do início de cada deposição, efetuou-se a limpeza do alvo (titânio ou alumínio puro) usando plasma de argônio por 10 minutos e, em seguida, foi depositada nas amostras a camada intermediária de aproximadamente 10 nm. Após este

procedimento foram depositados os filmes de nitreto de titânio e de nitreto de alumínio. As condições de deposição dos filmes de nitreto de alumínio utilizadas estão apresentadas na Tabela 3.1. As condições de deposição dos filmes funcionais de TiN e de AlN são apresentadas na Tabela 3.2.

TABELA 3.1. Condições de depósito por arco catódico de filmes de nitreto de titânio e por *magnetron sputtering* de filmes de nitreto de alumínio.

| Tipo de filme | Gases (sccm) | | Potência (W) | Pressão (mTorr) | Temperatura (°C) | Tempo de deposição (h) |
|-----------------------|--------------|----------------|--------------|-----------------|------------------|------------------------|
| | Ar | N ₂ | | | | |
| TiN (estequiométrico) | 1200 | 1200 | 80 | 7,5 | 220 e 450 | 7 |
| AlN (estequiométrico) | 23 | 23 | 200 | 1,5 | 143 | 2 |

TABELA 3.2. Condições de depósito por *magnetron sputtering* de filmes funcionais de nitreto de titânio e de nitreto de alumínio.

| Substrato | Tipo de filme | | Pressão (mTorr) | Temperatura substrato (°C) | Tempo de deposição (min) | Camadas |
|-----------------------------|---------------|------------|-----------------|----------------------------|--------------------------|-----------------------|
| M2 (AISI M2) e D6 (AISI D6) | TiN | Condição 1 | 2-2,3 | 177(*) | 0,5 | 1 ^o camada |
| | | | | | 15 | 2 ^o camada |
| | | | | | 15 | 3 ^o camada |
| | | | | | 15 | 4 ^o camada |
| | | | | | 15 | 5 ^o camada |
| | AlN | Condição 2 | 1,5 | 114(*) | 2,5 | 1 ^o camada |
| | | | | | 15 | 2 ^o camada |
| | | | | | 15 | 3 ^o camada |
| | | | | 15 | 4 ^o camada | |

(continua)

TABELA 3.2. (Conclusão).

| | | | | | | |
|----|-----------------------|------------|-----------------------|--------|------|-----------------------|
| | | Condição 3 | 1,5 | 114(*) | 15 | 5 ^o camada |
| | | | | | 0,5 | 1 ^o camada |
| | | | | | 15 | 2 ^o camada |
| | | | | | 15 | 3 ^o camada |
| | | | | | 15 | 4 ^o camada |
| | | 15 | 5 ^o camada | | | |
| | | Condição 4 | 1,5 | 135(*) | 0,58 | 1 ^o camada |
| | | | | | 15 | 2 ^o camada |
| | | | | | 15 | 3 ^o camada |
| | | | | | 15 | 4 ^o camada |
| 15 | 5 ^o camada | | | | | |

(*) temperatura proveniente do plasma gerado na câmara e sem aquecimento externo.

3.2.4. Caracterização das Superfícies e das Interfaces dos Filmes Depositados

As superfícies dos filmes depositados foram caracterizados utilizando as análises das fases presentes por difração de raios X, de topografia e de microestrutura por MEV, das características químicas por meio de curvas espectrais por EDX (Espectrometria por energia dispersiva), por AFM (Microscopia por força atômica), por retroespalhamento de elétrons, por XPS (Espectroscopia de fotoelétrons por raios X) e análises por RBS (Espectrometria de retroespalhamento Rutherford). As amostras do conjunto filme-substrato foram submetidas ao ensaio de flexão em 4 pontos para análises do comportamento mecânico dos materiais em estudo e identificar a tensão de rompimento e/ou descolamento do filme.

Neste trabalho, os espectros RBS experimentais foram analisados empregando o programa RUMP (*Rutherford Universal Manipulation Program*), que consiste em uma série de subrotinas na linguagem FORTRAN, designada para as análises de dados e a simulação dos espectros de retroespalhamento Rutherford (RBS). Este programa foi desenvolvido na

Universidade de Cornell, pelo grupo de pesquisa do Dr. J. M. Mayer sendo comercializado pela firma Computer Graphic Service^[134].

3.2.4.1. Análises das Fases Cristalinas por Difração de Raios X

As análises por difração de raios X foram realizadas em todas as superfícies das amostras com filmes de nitreto de titânio e de nitreto de alumínio e dos filmes intermediários depositados. Os parâmetros utilizados foram os mesmos relacionados no Item 3.2.2.4.

3.2.4.2. Análises Topográficas por MEV

As superfícies de todos os filmes de nitretos depositados foram observadas e obtidas fotomicrografias com vários aumentos.

3.2.4.3. Análises Químicas das Superfícies por EDX

Foram realizadas caracterizações de elementos químicos presentes por EDX, em todos os filmes de TiN e de AlN depositados e obtidas as suas respectivas curvas espectrais.

3.2.4.4. Caracterização das Interfaces Filme-Substrato por EDX

Com a finalidade de se fazer medidas e análises por mapeamento por linha das interfaces filme de TiN-filme de Ti-aço M2 e das interfaces filme de TiN-filme de Ti-aço D6, as amostras em forma de lâminas foram cortadas ao meio de forma a se obter as seções transversais do conjunto filme-substrato. Foi utilizada refrigeração com água destilada com o objetivo de evitar aquecimento da amostra durante o procedimento, o que poderia alterar a espessura da região de interdifusão. As novas superfícies criadas foram lixadas e polidas manualmente com deslizamento da amostra no sentido paralelo à superfície do filme. As etapas do procedimento adotado foram executadas de acordo com o descrito no Item 3.2.1,

tanto para o lixamento quanto para o polimento, sendo que, após a utilização de cada tipo de abrasivo, a amostra foi submetida a limpeza em ultra-som.

As análises foram feitas por mapeamento por linha (utilizando o detetor EDX). Foi feita análise por mapeamento por linha nas amostras com filme de nitreto de titânio com camada de titânio intermediária, com o objetivo de estudar a formação de interfaces entre estes filmes e os substratos de aço M2 e D6. Estas análises não puderam serem realizadas para os demais filmes, por não atingirem espessura adequada conforme limitações desta técnica para filmes muito finos, provenientes do efeito “pera” do feixe de elétrons quando em contato com a amostra^[21]. Os filmes de TiN atingiram uma espessura adequada, para esta análise, devido à taxa de deposição de filmes depositados em equipamentos por arco catódico ser bem superior a taxa de filmes depositados por *magnetron sputtering*^[70,120,124,125].

3.2.4.5. Análise por Microscopia por Força Atômica (AFM)

As superfícies dos filmes de nitreto de titânio e nitreto de alumínio depositados nos aços M2 e D6 foram analisadas por AFM para verificação da rugosidade superficial.

O equipamento de AFM utilizado foi produzido pela Shimatzu, modelo SPM-9500J3, alocado no Departamento de Física do Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA).

3.2.4.6. Análise por Elétrons Retroespalhados da Interface TiN-M2 e TiN-D6

As interfaces dos filmes de nitreto de titânio depositados nos aços M2 e D6 foram observadas por elétrons retroespalhados. Estas análises também não puderam serem realizadas para os demais filmes, pelo mesmo motivo já discutido no Item 3.2.4.4.

3.2.4.7. Análise por Espectroscopia de Fotoelétrons por Raios X (XPS)

As superfícies dos filmes funcionais de TiN e AlN foram analisadas por XPS para análise quantitativa dos elementos e de compostos químicos presentes nas superfícies.

A caracterização das amostras foi feita pela espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS), empregando-se o espectromicroscópio de superfícies (Kratos XSAM HS) disponível no Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM), instalado na Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).

As análises por XPS foram feitas em ambiente de ultra-alto vácuo (pressão na faixa de 10^{-9} Torr). Foi empregada como fonte excitadora a radiação $K\alpha$ do alumínio, com energia de 1486,6 eV e potência de 168 W, dada pela voltagem de 14 kV e emissão de 12 mA. Como referência de energia de ligação foi usado o valor 284,8 eV para a linha fotoelétrica C 1s associada a C-C e/ou C-H de hidrocarbonetos adventícios. O ajuste dos picos foi feito usando-se o programa fornecido pelo fabricante do equipamento, com curvas gaussianas (para as linhas C 1s e O 1s) e mistas gaussianas/lorentzianas (para as outras linhas), subtração de *background* pelo método de Shirley e a rotina de mínimos quadrados.

3.2.4.8. Análise por Retroespalhamento Rutherford (RBS)

As superfícies dos filmes de nitreto de titânio e nitreto de alumínio depositados nos aços M2 e D6 foram analisadas por RBS e obtidos seus respectivos espectros para avaliação das proporções entre as concentrações de constituintes do filme.

Este equipamento de análise por RBS (Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford) utilizado foi montado por pesquisadores do Laboratório de Materiais e Feixes Iônicos do Instituto de Física (LAMFI), da Universidade de São Paulo (USP).

3.2.4.9. Simulação RUMP para Retroespalhamento Rutherford (RBS)

Foram feitas várias simulações, empregando o programa RUMP (*Rutherford Universal Manipulation Program*), para filmes de nitreto de titânio e nitreto de alumínio sobre aços M2 e D6 e obtidas seus respectivos espectros. Estes, por sua vez, foram comparados com os espectros obtidos do Item anterior.

Devido aos substratos utilizados neste trabalho possuírem em suas composições químicas cromo e ferro e que no caso são elementos que possuem pesos atômicos maiores do que os elementos titânio, alumínio e nitrogênio, neste trabalho de tese foi realizado um estudo com simulações por RUMP para encontrar melhores parâmetros de crescimento e, por consequência, um melhor planejamento de deposição de filmes de TiN e AlN sobre substratos contendo Cr e Fe. Com este estudo foi possível otimizar o uso de RBS para filmes crescidos em substratos à base de Cr e Fe.

3.2.4.10. Ensaios de flexão em 4 Pontos

Como não foi localizada qualquer norma para ensaio de flexão de substrato com filme, neste trabalho foram adaptados os parâmetros apresentados na norma ASTM 855-90^[130]. O objetivo principal foi o de determinar a tensão de ruptura dos filmes depositados. Desta forma, os ensaios foram realizados com aplicações de cargas como esquematizado na Figura 3.4.

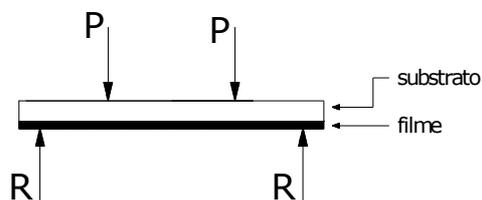


FIGURA 3.4. Desenho esquemático apresentando as aplicações de cargas no substrato com filme, em um ensaio de flexão em 4 pontos.

Foram preparadas amostras de aço M2 e D6 nas dimensões especificadas na norma ASTM E 855 – 90^[130], chegando aos seguintes valores:

- Espessura da amostra (substrato + filme): 0,4mm (segundo norma 0,25mm);
- Comprimento da amostra: 62,5mm;
- Largura da amostra: 4mm (segundo norma 3,81mm);
- Espaçamento inferior do dispositivo: 37,5mm; e
- Espaçamento superior do dispositivo: 25mm.

Foram depositados filmes de nitreto de titânio e de nitreto de alumínio, em 30 mm por 4 mm no centro, em amostras preparadas de aço M2 e D6 nas mesmas condições relacionadas nas Tabelas 3.1 e 3.2.

Foi projetado e construído um dispositivo nas dimensões especificadas na norma ASTM E 855 – 90^[130] para execução dos ensaios de flexão em quatro pontos.

Foram feitos ensaios de flexão em 4 pontos para todas as amostras preparadas.

As condições de ensaio foram:

- deslocamento: 0,5mm/min;
- temperatura : 27°C; e
- umidade ambiente: 60%.

O equipamento utilizado para o ensaio de flexão foi uma máquina universal de ensaios (marca INSTRON, modelo 4301) alocada na Divisão de Materiais, do Instituto de Aeronáutica e Espaço do Centro Técnico Aeroespacial (CTA).

CAPÍTULO 4

RESULTADOS PRELIMINARES E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização das Superfícies dos Substratos

4.1.1. Caracterização das Superfícies dos Substratos por MEV e EDX

Com o objetivo de estudar as superfícies dos aços antes da deposição dos filmes, as superfícies dos substratos de aços M2 e D6 foram preparadas de acordo com os procedimentos adotados no Item 3.2.1, e são apresentadas nas Figuras 4.1 e 4.2, respectivamente.

A superfície de uma amostra de aço M2 apresenta manchas mais claras distribuídas de maneira uniforme, porém com variação no tamanho, e a presença de alguns pontos pretos (Figuras 4.1a e 4.1b). As análises por EDX evidenciam que as regiões claras possuem uma maior concentração de molibdênio, tungstênio e vanádio (Figura 4.1c), quando comparado ao espectro obtido para a região principal da superfície, que análises também por EDX mostraram elementos característicos da composição química do substrato (Figura 4.1d).

Análises topográficas do aço D6 observado na Figura 4.2 apresenta uma superfície bastante homogênea com uma quantidade considerável de defeitos em forma de riscos pouco profundos e poros com tamanhos variados (Figuras 4.2a e b). Estas observações da superfície deste aço também evidenciam a presença de manchas mais escuras distribuídas de maneira não uniforme. Análises por EDX comprovam que estas manchas escuras possuem em sua composição uma maior concentração de cromo (Figura 4.2c), em comparação ao restante da superfície deste substrato, que também foi analisado por EDX (Figura 4.2d).

No próximo Item são discutidas as análises por RBS para avaliar as concentrações atômicas dos componentes químicos dos aços M2 e D6 utilizadas neste trabalho de tese.

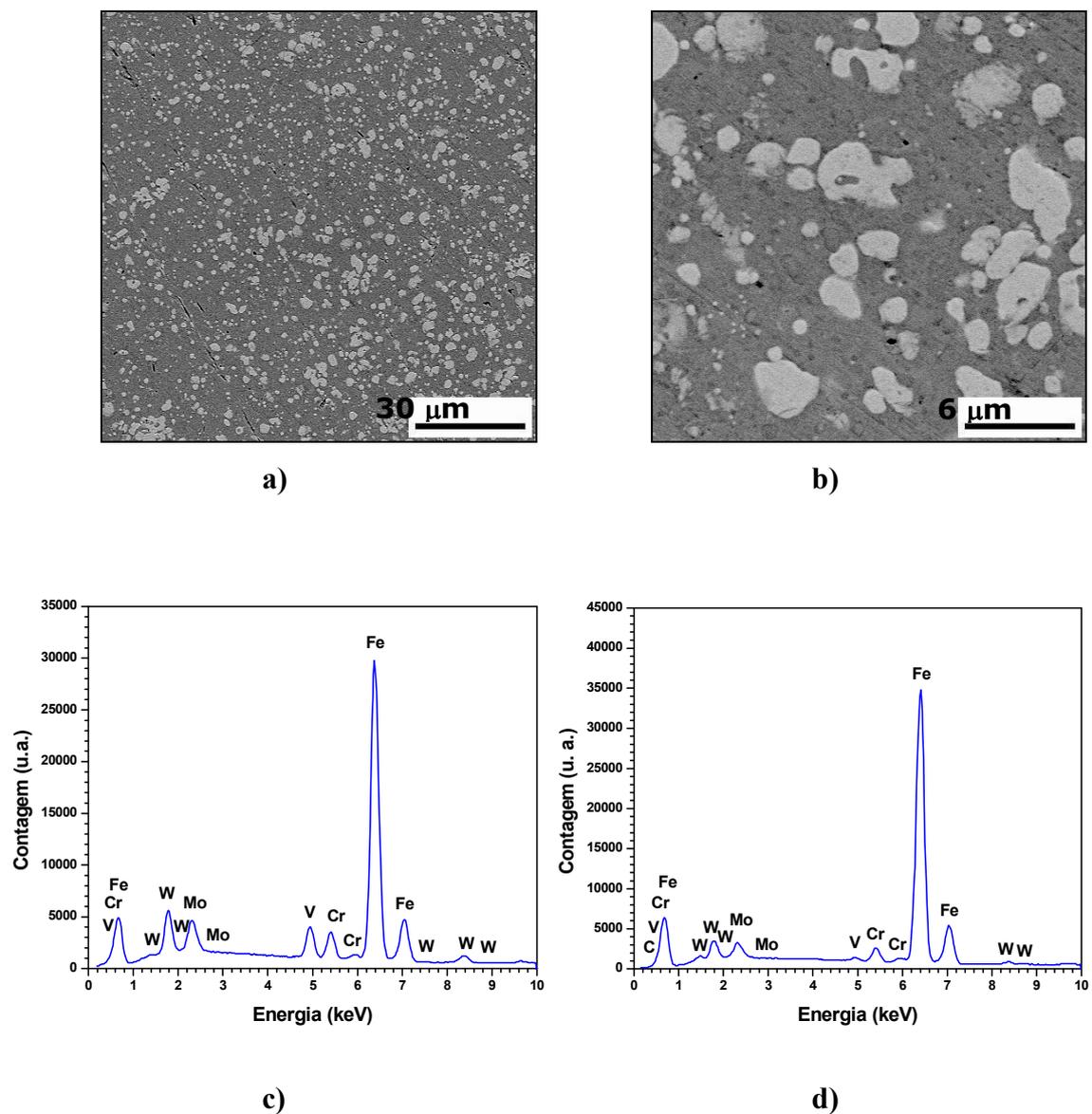
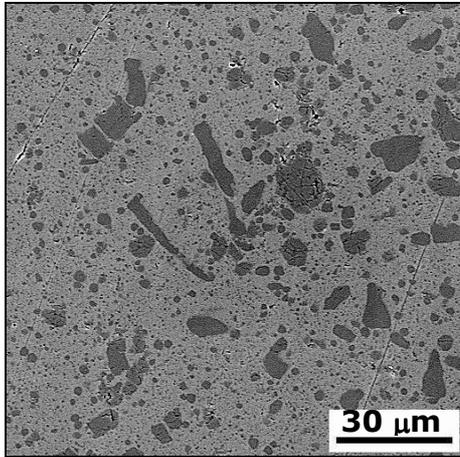
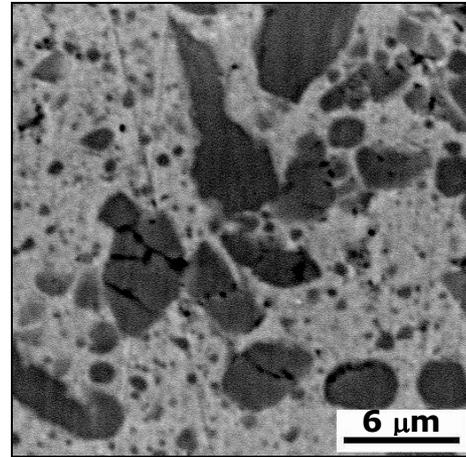


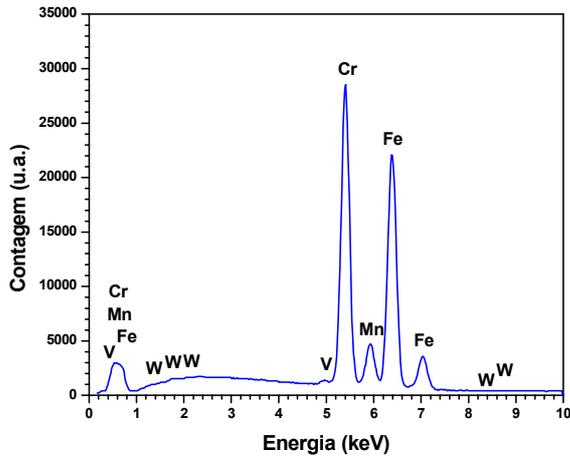
FIGURA 4.1. a) e b) Fotomicrografias obtidas em MEV da superfície do substrato de aço M2, c) espectro de EDX das regiões claras e d) espectro EDX para a superfície do aço M2.



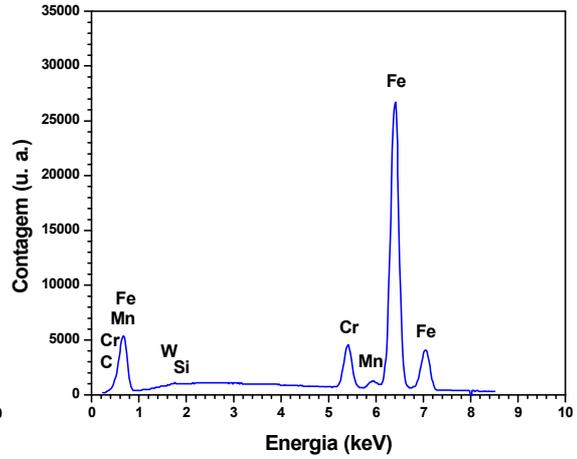
a)



b)



c)



d)

FIGURA 4.2. a) e b) Fotomicrografias da superfície do substrato de aço D6 obtidas em MEV, c) espectro de EDX das regiões escuras e d) curva espectral da superfície do aço D6.

4.1.2. Análises das Superfícies dos Substratos por RBS

Para a determinação de composição atômica dos aços M2 e D6, foram feitas análises químicas utilizando as técnicas de espectrometria por absorção atômica, gravimetria e determinador de C e Si LECO.

As análises químicas obtidas para o aço M2 apresentaram a seguinte composição química: 0,92% C, 3,99% Cr, 5,15% Mo, 2,01% W, 6,24% V e 81,69% Fe. Estes valores são bastante próximos dos apresentados pelo fabricante (conforme descrito no Item 3.1).

O resultado da análise realizada quimicamente para o aço D6 apresentaram valores de composição química de: 1,93% C, 0,25% Si, 0,26% Mn, 11,00% Cr, (não detectado) W e 86,56% Fe. Estes valores também estão de acordo com os apresentados pelo fabricante, com exceção do tungstênio que não foi detectado. Neste trabalho, são utilizados estes valores referente as análises químicas, por serem mais confiáveis do que os apresentados pelo fabricante.

4.2. Caracterização dos Filmes Depositados

4.2.1. Filmes de Nitreto de Titânio

4.2.1.1. Caracterização por Difração de Raios X

Os filmes depositados nas superfícies dos aços M2 e D6, nas temperaturas de 220 e 450°C, foram caracterizados por difração convencional de raios X. A Figura 4.3 apresenta os difratogramas de raios X dos substratos de aço M2 e dos filmes depositados sobre o aço M2, confirmando a presença de TiN.

Estes difratogramas de raios X apresentam também a presença da fase ferrita e da fase M_6C , que são componentes do substrato de aço. Segundo as análises por difração de raios X realizadas por outros autores^[135], a fase M_6C é composta, em porcentagem atômica, de 45,70 % Fe, 23,40 % Mo, 19,30 % W, 5,20 % Cr e 6,40 % V. Observa-se que, nas condições de deposição utilizadas, a nucleação e crescimento dos cristais de TiN ocorrem preferencialmente na direção (111). Não foi observada a presença de titânio metálico componente do filme intermediário depositado. A penetração do feixe de raios X é da ordem de 1000 nm na amostra a ser analisada e o filme intermediário depositado com espessura de 10 nm torna-se imperceptível ao detetor de raios X.

Como pode ser observado na Figura 4.3, as amostras de aço M2 com filmes de TiN depositados na temperatura de 450°C apresentam as presenças de TiN(200) e de TiN(111), indicando a nucleação e crescimento de cristais de TiN em duas direções cristalinas preferencialmente. Este fato comprova que, com o aumento da temperatura, mantendo as demais condições de deposição, o crescimento preferencial passa a ocorrer nas direções (111) e (200).

Os picos de difração individuais do ferro α (ferrita) do aço M2 e do aço M2 modificado pela presença do filme de nitreto de titânio são apresentados na Figura 4.4.

Como resultado da análise destes picos de difração, sugere-se que ocorreu uma diminuição na densidade dos planos cristalinos do ferro, devido a uma diminuição da densidade atômica destes planos pela presença de átomos de Ti e N. As alterações nas posições relativas dos picos não são suficientes para se determinar variação nas distâncias interplanares da família de planos (110) do ferro α . Isto é decorrente da pequena espessura da interface formada pela difusão termicamente ativada.

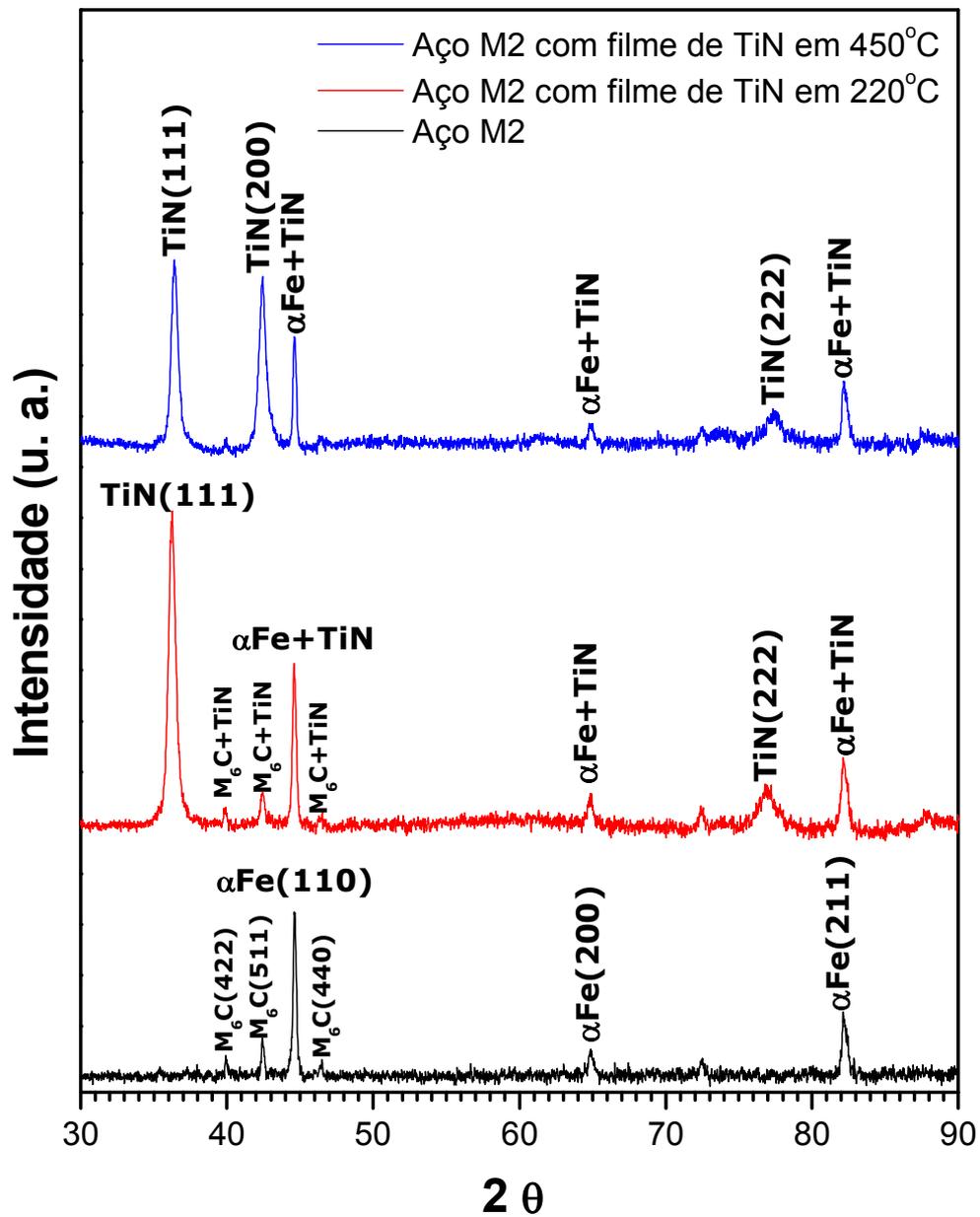


FIGURA 4.3. Difratomogramas de raios X para o substrato de aço M2 e para os filmes de nitreto de titânio depositados em aço M2 nas temperaturas de 220 e 450°C.

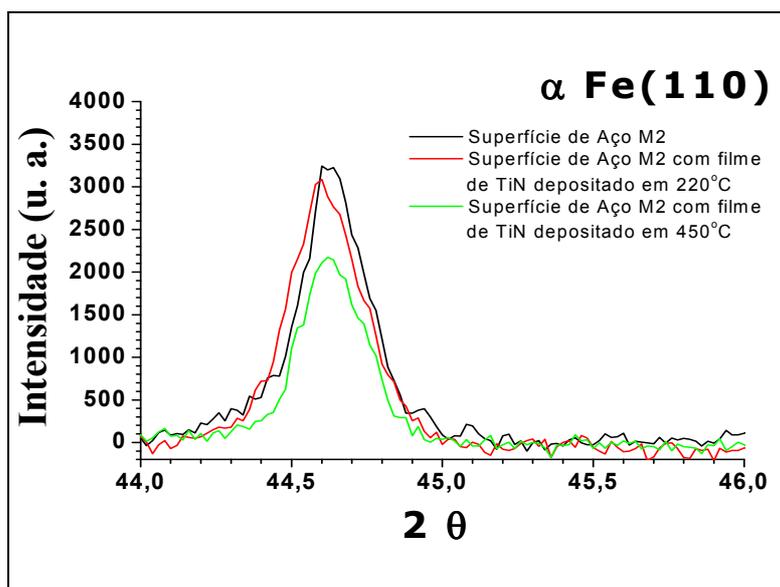


FIGURA 4.4. Picos de difração de raios X individuais do ferro α (ferrita) do aço M2 e do aço M2 modificado pela presença do filme de nitreto de titânio depositado nas temperaturas de 220 e 450°C.

Embora a composição desta interface varie em função da profundidade, o resultado de difração corresponde a uma média de intensidades do feixe de raios X difratado e das distâncias interplanares dos planos cristalinos responsáveis pela difração.

Os picos de difração individuais do ferro α (ferrita) componente do aço D6 e do aço D6 modificado pela presença do filme de nitreto de titânio depositado nas condições especificadas na Tabela 3.1 são apresentados nas Figuras 4.5 e 4.6.

Como pode ser observado, as amostras de aço D6 com filmes de TiN depositados nas temperaturas de 220 e 450°C, apresentam características de crescimentos semelhantes aos filmes depositados em substratos de aço M2, ou seja mostram os picos TiN(111) para depósitos em 220 °C e TiN(200) e TiN(111) para depósitos em 450 °C. Este resultado comprova que a temperatura de deposição afetou a nucleação e crescimento dos filmes de TiN, mas o tipo de aço do substrato não parece ter afetado estas

características. Ambos possuem ferro alfa e, em particular, o aço M2 possui uma outra fase cristalina. Isto pode ter afetado as distâncias interplanares, mas os

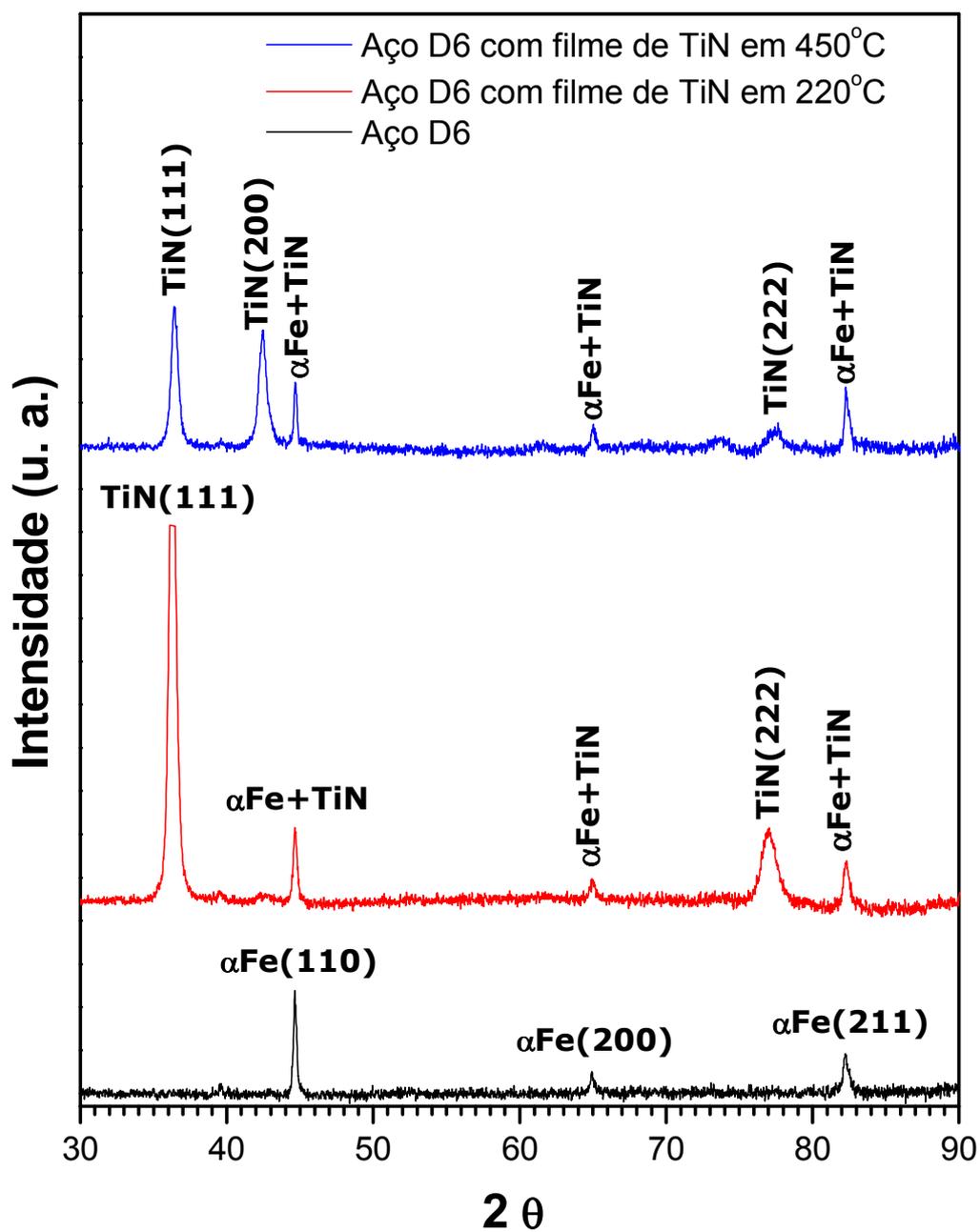


FIGURA 4.5. Curvas de difração de raios X para o aço D6 e para os filmes de nitreto de titânio depositados nas temperaturas de 220 e 450°C em aço D6.

difratogramas não detetaram isto devido a falta de resolução. Por outro lado, um especialista na área informou da impossibilidade de se fazer análise das distâncias interplanares por difração de raios X de alta resolução por se tratar de uma estrutura policristalina. Numa análise de uma estrutura policristalina por difração de raios X de alta resolução ter-se-iam muitas variáveis que seriam difíceis de se ter controle. Um outro fato pode estar relacionado com o alívio de tensões e recristalização, que deverá ser maior para a temperatura mais alta de deposição pois, devido ao processo de conformação, estes aços possivelmente estão tensionados. Por outro lado, estes aços possuem também estrutura martensítica frágil, dura e de resistência elevada.

Os picos de difração individuais do ferro α (ferrita) do aço D6 e do aço D6 modificado pela presença do filme de nitreto de titânio são apresentados na Figura 4.6, cujos comportamentos são parecidos com os do aço M2 com e sem filme de TiN depositado.

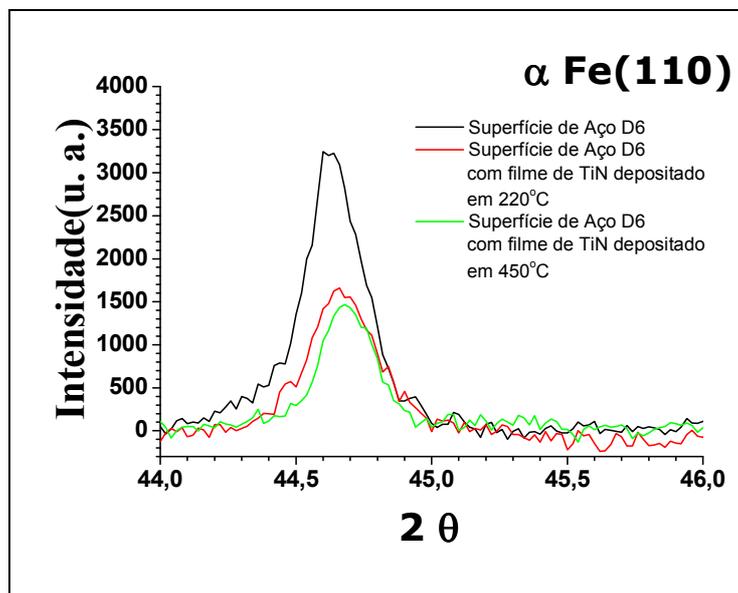


Figura 4.6. Picos individuais de difração de raios X do ferro α (ferrita) do aço D6 e do aço D6 modificado pela presença do filme de nitreto de titânio, depositado nas temperaturas de 220 e 450°C.

4.2.1.2. Caracterização por MEV e EDX

Os filmes intermediários de titânio e os filmes de nitreto de titânio foram depositados nos substratos de aço M2 e D6, nas temperaturas de 220 e 450°C.

Os filmes de nitreto de titânio depositados nos substratos de aço M2, na temperatura de 220°C, apresentaram porosidade e com distribuição homogênea de tamanhos de poros. Nas Figuras 4.7a, b e c são apresentadas as microestruturas da superfície de um filme de nitreto de titânio depositado em um substrato de aço M2, que é representativo das amostras obtidas. A curva espectral obtida por EDX para esta superfície está apresentada na Figura 4.7d, comprovando a presença dos elementos componentes do filme e do substrato.

Alguns autores relacionam a microestrutura de filmes de TiN densos ou porosos com parâmetros do processo de deposição, combinando a potência utilizada para o *sputtering* de íons de titânio com o *bias* aplicado nos substratos (para auxiliar no processo de difusão termicamente ativada)^[62].

A análise da interface titânio/aço nestas amostras empregando EDX (mapeamento por linha) não foi possível de ser feita por causa da espessura muito pequena (10 nm) para ser detetada por esta técnica^[21].

Para estudar a interface nitreto/aço nestas amostras de filmes de TiN depositados sobre aço M2 em 220°C, via difusão atômica na interface, foram feitas análises utilizando mapeamento por linha (EDX) das seções transversais do conjunto filme/substrato. Como pode ser observado na Figura 4.8, as curvas apresentam uma variação acentuada na concentração de titânio e dos componentes do substrato, na região da interface. A curva correspondente ao nitrogênio, na região do filme, apresenta concentrações muito abaixo das esperadas. Isto é característico em análises por EDX semi-quantitativas para elementos químicos de baixo peso atômico. O aumento localizado de concentração de cromo no substrato deve estar relacionado com segregação deste elemento nos contornos dos grãos.

Entretanto, esta técnica de mapeamento não é inteiramente pontual devido à formação dos raios X característicos serem em forma de “pera”. Deste modo, estas análises são consideradas semi-quantitativas^[21]. Assim, o valor real referente à região de interface existente é um pouco menor do que a apresentada pela curva, que é de aproximadamente $0,8 \mu\text{m}$.

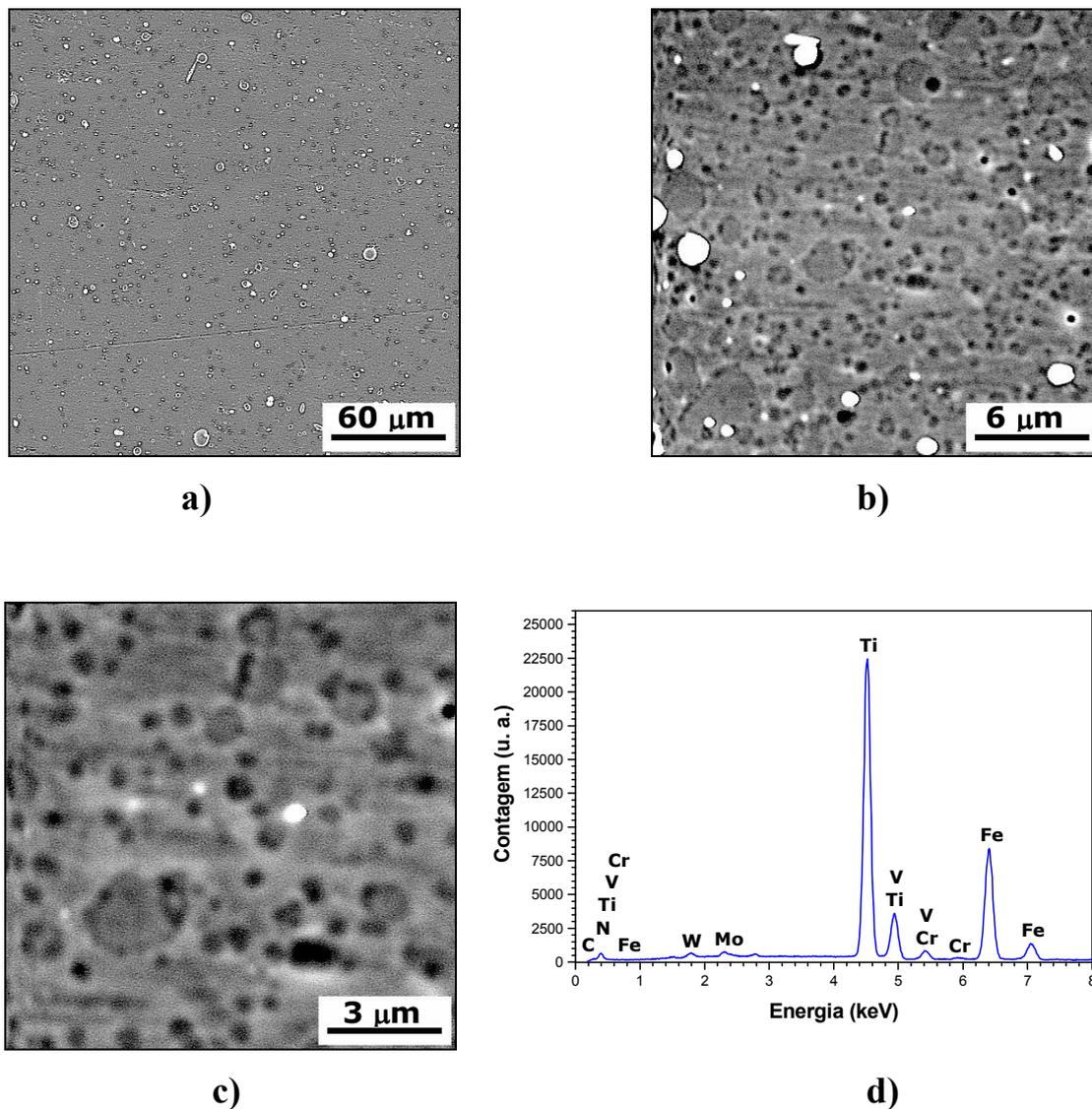


FIGURA 4.7. Fotomicrografias obtidas em MEV para o filme de TiN depositado sobre a superfície do substrato de aço M2 na temperatura de 220°C , a) 500x, b) 5000x e c) 10000x e d) curva espectral obtida por EDX da superfície deste filme.

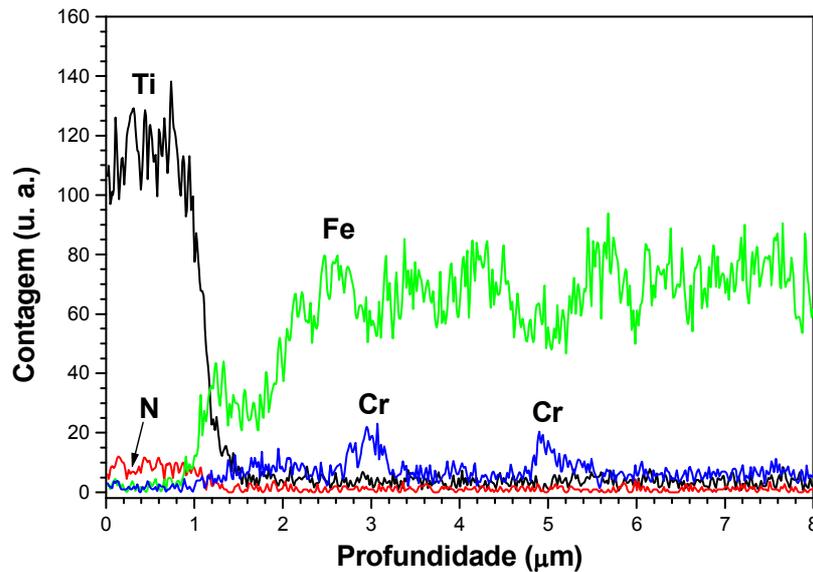


FIGURA 4.8. Curvas de perfis de concentração relativa dos elementos químicos presentes na amostra de filme de TiN depositado sobre aço M2 em 220°C, obtidas por EDX.

O filme de nitreto de titânio depositado na amostra de aço M2, na temperatura de 450°C, apresentou uma superfície mais homogênea (Figuras 4.9a, b e c). A superfície do filme é porosa e com distribuição homogênea de tamanhos de poros. Na Figura 4.9d é apresentada a curva espectral por EDX obtida para esta superfície, comprovando a presença dos elementos componentes do filme e do substrato.

As interfaces destes filmes de TiN, depositados sobre aço M2 em 450°C, via difusão atômica na interface, foram analisadas utilizando mapeamento por linha das seções transversais do conjunto filme/substrato. Como pode ser observado na Figura 4.10, as curvas apresentam uma variação menos acentuada na concentração do filme e dos componentes do substrato, quando comparados às curvas do filme depositado em 220°C. Deste modo, os comportamentos mostrados por estas curvas indicam a formação de uma interface mais diluída na junção TiN/substrato. Esta difusão deve ter sido facilitada pela maior temperatura em que foi feita a deposição do filme neste aço, isto é,

em 450°C. Este resultado sugere que ocorreu a formação de uma solução sólida nesta interface, com variação gradativa da composição da interface.

O mapeamento por linha apresenta coerência com aumento da região da interface com a temperatura.

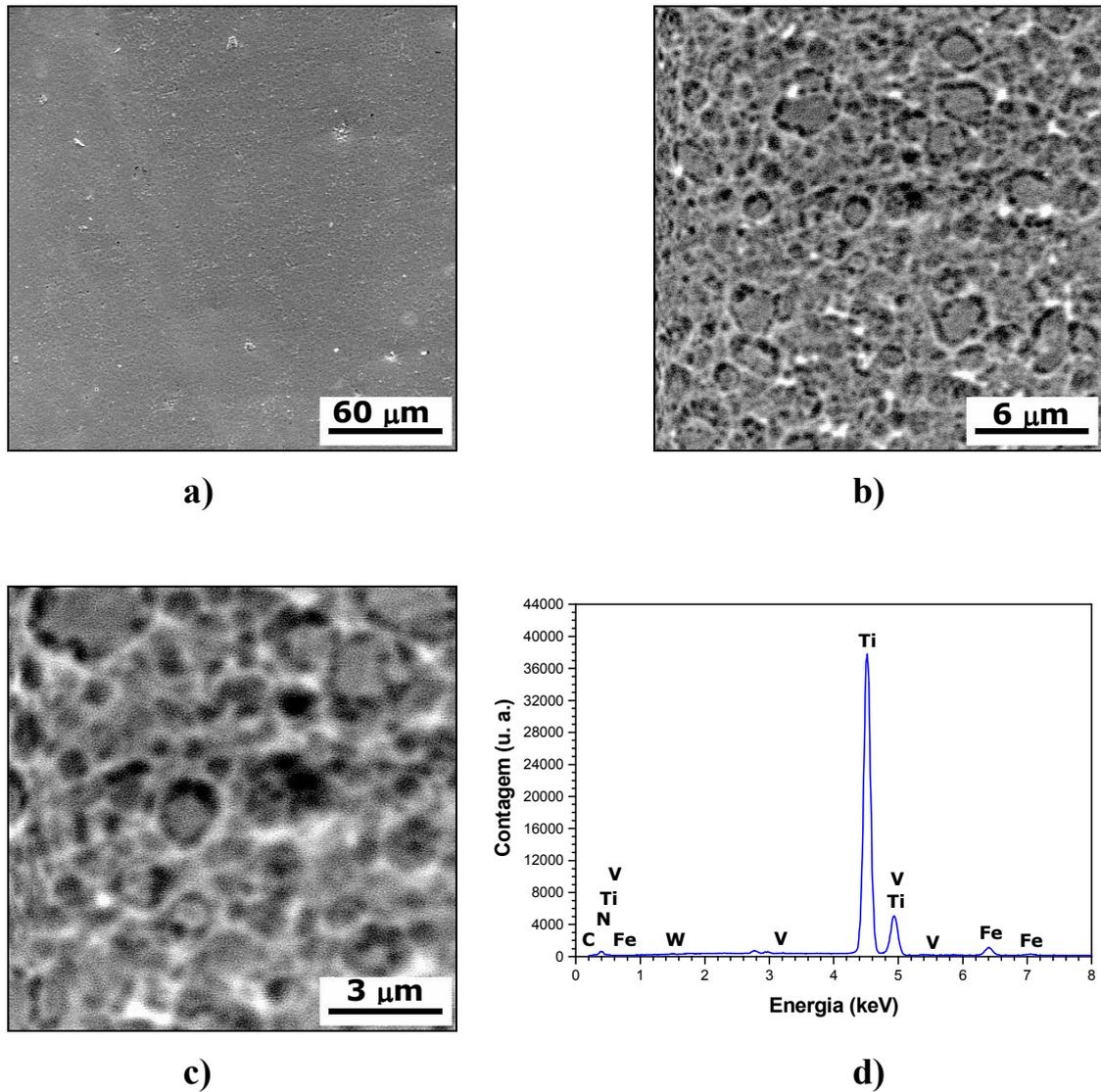


FIGURA 4.9. Fotomicrografias para o filme de TiN depositado na temperatura de 450°C sobre a superfície do aço M2 obtidas por MEV, a) 500x, b) 5000x e c) 10000x e d) curva espectral EDX da superfície deste filme.

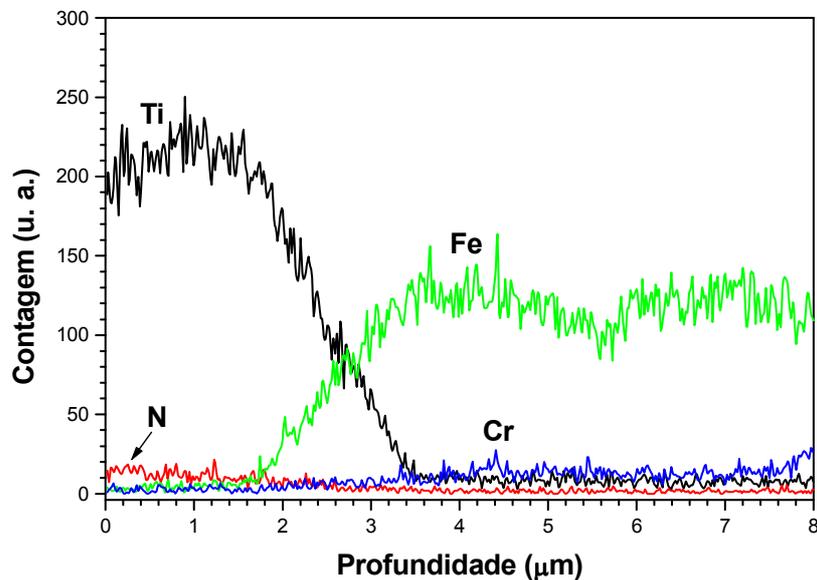


FIGURA 4.10. Curvas de perfis, obtida por EDX, de concentração relativa dos elementos químicos presentes no substrato de aço M2 e no filme de TiN depositado em 450°C sobre aço M2.

O filme de nitreto de titânio depositado no substrato de aço D6, na temperatura de 220°C, apresentou-se poroso e com distribuição de tamanhos de poros pouco homogênea (Figuras 4.11a, b e c). Na Figura 4.11b pode ser observada a presença de poros grandes. No entanto, este filme apresenta a microestrutura mais densa do que os anteriormente mostrados. Pode ser observado, também, a presença de pontos brancos, e que análises por EDX mostraram elementos químicos semelhantes às outras regiões da superfície, ou seja, elementos componentes do filme de TiN. Neste caso, os pontos brancos seriam formações de aglomerados de TiN sobre a superfície durante a deposição. Em uma análise de imagem por MEV, quando não se consegue focar as regiões mais altas de uma determinada amostra, e que no caso, possuam interação com o feixe de elétrons, geralmente estas regiões se apresentam com uma coloração branca intensa. A Figura 4.11d apresenta a presença dos elementos componentes do filme e do substrato, obtida por EDX para esta superfície.

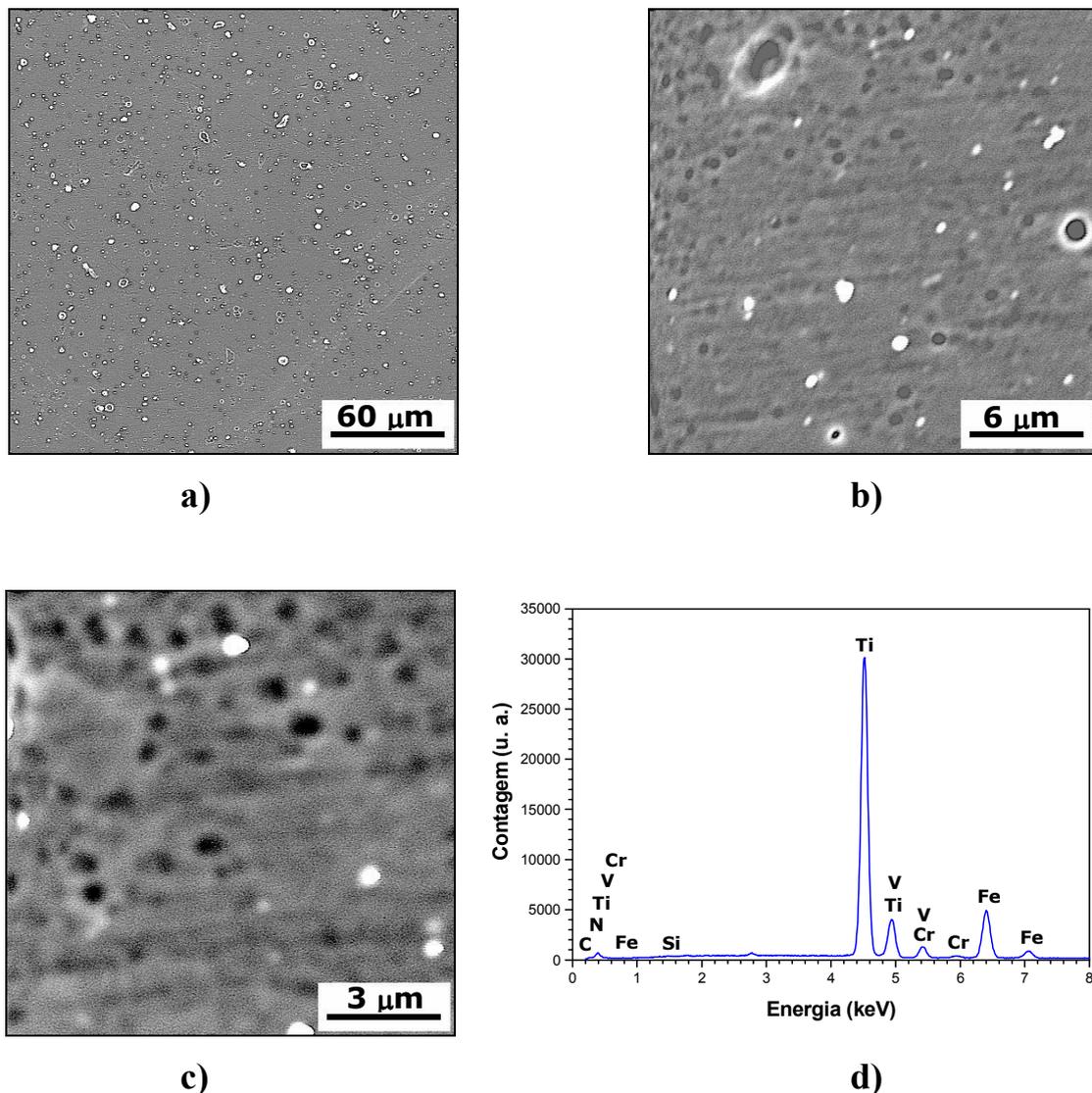


FIGURA 4.11. Fotomicrografias para o filme de TiN depositado sobre a superfície do aço D6 na temperatura de 220°C obtidas em MEV, a) 500x, b) 5000x e c) 10000x e d) curva espectral da superfície deste filme obtida por EDX.

As análises destes filmes de TiN, depositados sobre aço D6 em 220°C, via difusão atômica na interface, foram realizadas utilizando mapeamento por linha (EDX) das seções transversais do conjunto filme/substrato. O comportamento apresentado pelas curvas de mapeamento por linha (Figura 4.12), comparado com as curvas apresentadas pelo filme de TiN depositado sobre aço M2 na mesma temperatura de 220°C (Figura

4.8), apresentam uma variação menos acentuada na concentração do filme e dos componentes do substrato.

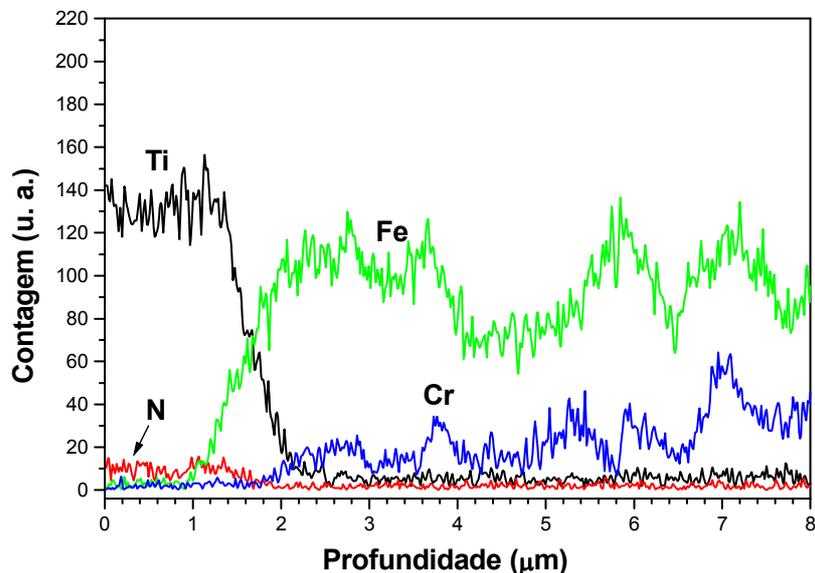


FIGURA 4.12. Curvas obtidas por EDX de perfis de concentração relativa dos elementos químicos presentes no substrato de aço D6 e no filme de TiN depositado em 220°C sobre aço D6.

O filme de nitreto de titânio depositado na amostra de aço D6, na temperatura de 450°C, apresenta a ocorrência de descolamento da camada mais próxima da superfície (Figuras 4.13a, b e c). Observa-se nas partes remanescentes que estas camadas são muito mais densas do que o interior do filme. Esta diferença de porosidade pode ter sido a responsável pelo descolamento devido ao choque térmico durante o processo de resfriamento relativamente rápido. As análises pontuais destas partes mais densas utilizando EDX apresentaram curvas espectrais semelhantes às da região porosa da superfície. A curva espectral de toda superfície, obtida por EDX, é apresentada na Figura 4.13d, comprovando a presença dos elementos componentes do filme e do substrato.

As análises das interfaces destes filmes de TiN, depositados sobre aço D6 em 450°C, via difusão atômica na interface, foram realizadas utilizando mapeamento por linha (EDX)

das seções transversais do conjunto filme/substrato. Como apresentado na Figura 4.14, as curvas também apresentam uma variação menos acentuada na concentração do filme e dos componentes do substrato em relação ao filme obtido em 220°C. Este resultado confirma a formação de uma solução sólida nesta interface, com variação gradativa da composição desta interface.

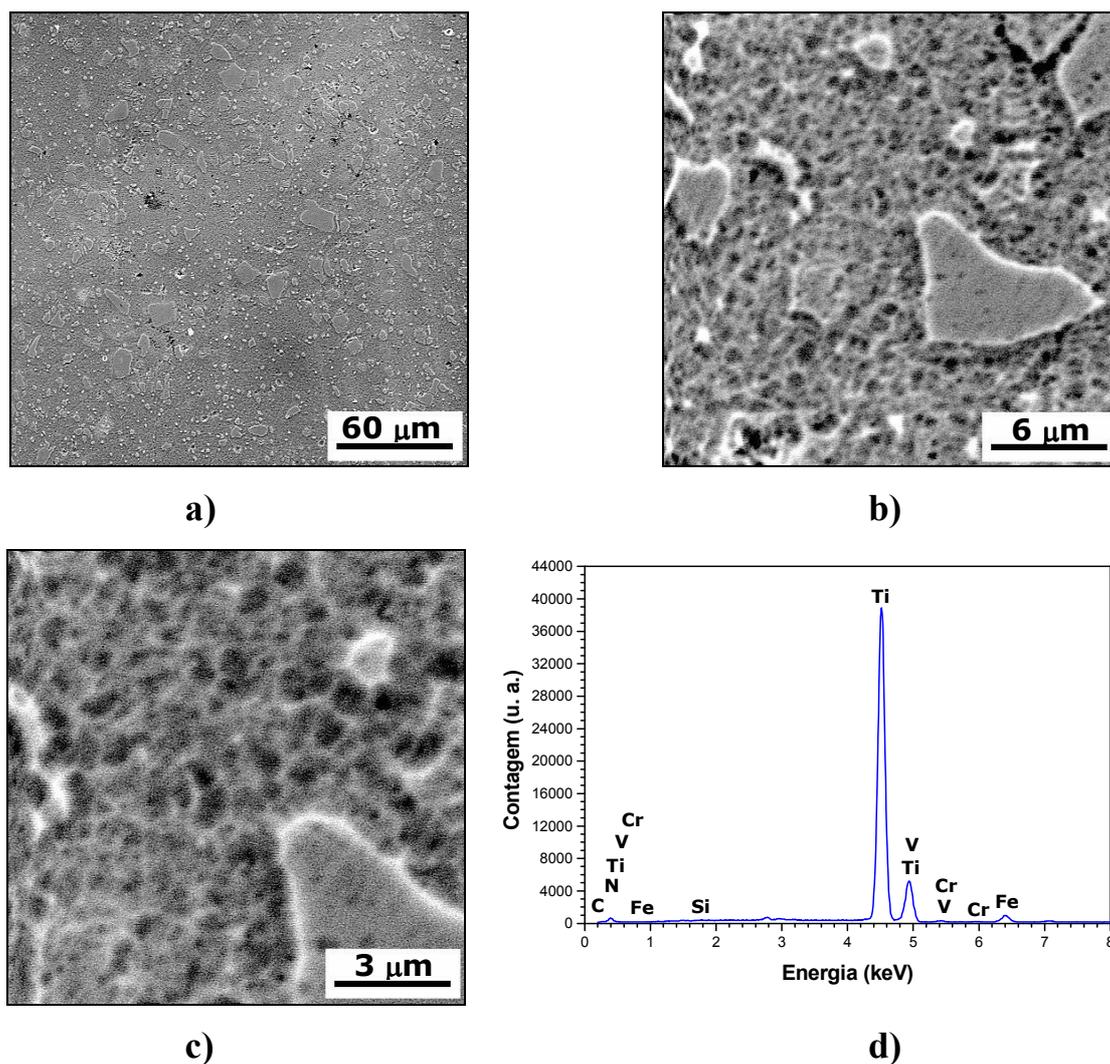


FIGURA 4.13. Fotomicrografias para o filme de TiN depositado sobre a superfície do aço D6 na temperatura de 450°C, obtidas em MEV, a) 500x, b) 5000x e c) 10000x e d) Espectro EDX da superfície deste filme.

O comportamento destas curvas obtidas apresentaram uma variação menos acentuada do que as curvas obtidas para o filme de TiN depositado sobre o aço M2 nesta mesma

temperatura (Figura 4.10). Isto indica a formação de uma interface TiN/aço mais espessa para o filme depositado no substrato de aço D6.

Estes resultados comprovam que os filmes depositados em ambos os substratos de aço na temperatura mais baixa apresentam uma microestrutura mais densa e com distribuição mais homogênea de poros. No entanto, os filmes de TiN depositados em substratos D6 apresentam uma microestrutura mais densa do que os depositados em aço M2. Por outro lado, estas curvas de perfis de concentração atômica relativa, quando comparadas, uma vez que foram obtidas pela mesma técnica com suas devidas limitações (semi-quantitativa)^[21,99,103-105], comprovam que a interface apresentou uma menor espessura quando as deposições foram feitas na temperatura de 220°C. Desta forma, para uma condição ideal de deposição destes filmes, é necessária a escolha de uma temperatura suficientemente elevada ($\cong 450^\circ\text{C}$) para uma maior região de interface, mas que ao mesmo tempo não provoque a ocorrência de descolamento da camada mais próxima da superfície.

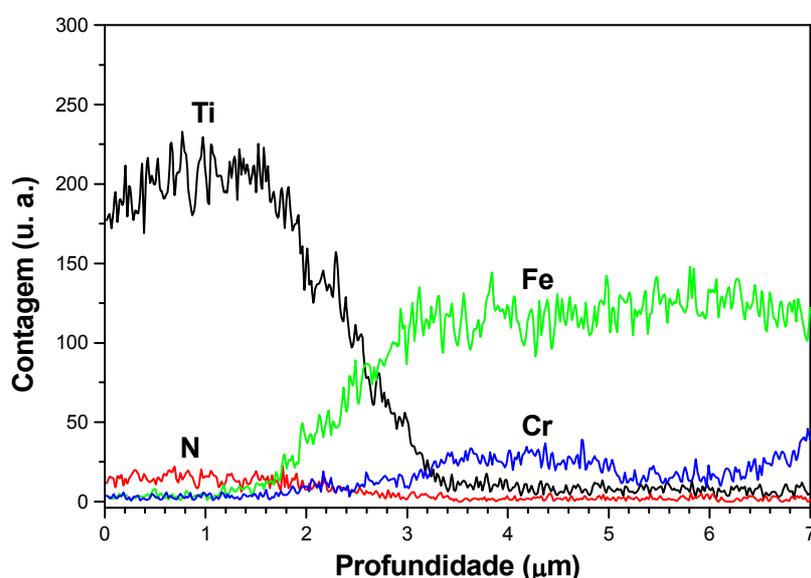


FIGURA 4.14. Curvas de perfis de concentração atômica relativa, obtidas por EDX, dos elementos químicos presentes no filme de TiN depositado sobre aço D6 em 450°C e no substrato de aço D6.

4.2.1.3. Caracterização por AFM

A rugosidade das superfícies dos filmes de nitreto de titânio, depositados nas temperaturas de 220 e 450°C, foram mapeadas utilizando a técnica de microscopia por força atômica (AFM). As imagens resultantes destes mapeamentos das superfícies das amostras de aço rápido M2 e aço ferramenta D6 com filme de nitreto de titânio depositado nas temperaturas de 220 e 450°C são apresentadas nas Figuras 4.15 e 4.16.

As observações da morfologia das superfícies obtidas por AFM indicam que o filme de TiN depositado no aço rápido M2 na temperatura de 220°C é um pouco menos rugoso superficialmente do que o filme de TiN depositado em 450°C, com valores de rugosidades de 9,458 nm e 9,585 nm, respectivamente (Figura 4.15). A superfície de nitreto de titânio depositada em 220°C evidenciou ter uma microestrutura heterogênea com nanogrãos de vários tamanhos, embora com formas semelhantes (Figura 4.15a). Esta característica é resultante da deposição em temperaturas mais baixas, em que a coalescência dos nanogrãos ainda não está totalmente completada.

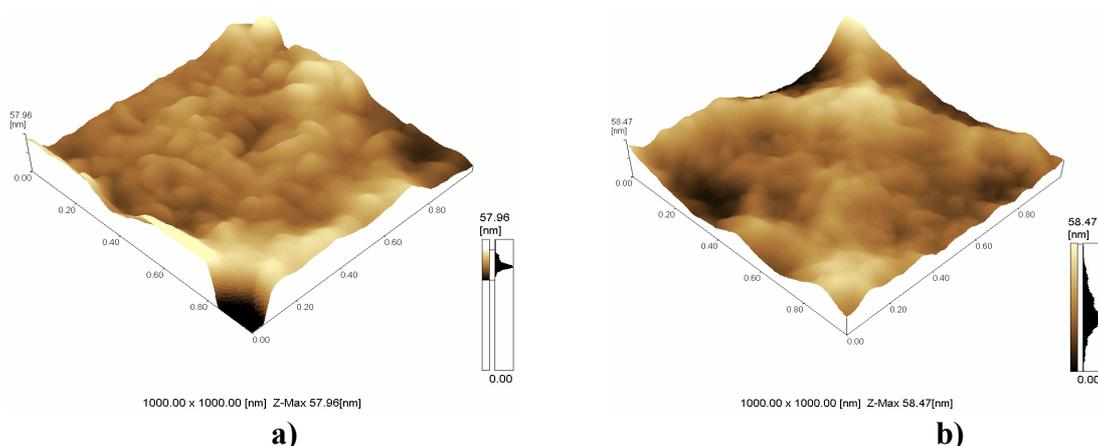


FIGURA 4.15. Imagens obtidas por AFM das superfícies dos filmes os filmes de nitreto de titânio depositados no aço M2 nas temperaturas de: a) 220°C e b) 450°C.

As observações por AFM da morfologia das superfícies do filme de TiN depositado no aço ferramenta D6 na temperatura de 220°C também mostrou possuir menor rugosidade

superficial do que o filme de TiN em 450°C, apresentando valores de suas rugosidades de 3,988 nm e 7,438 nm, respectivamente (Figura 4.16). A superfície de nitreto de titânio depositada em 220°C apresentou uma microestrutura bem mais homogênea com nanogrãos de tamanhos e formas semelhantes, porém menos coalescidos (Figura 4.16a), quando comparadas ao filme depositado em substrato de aço M2 (Figura 4.15a).

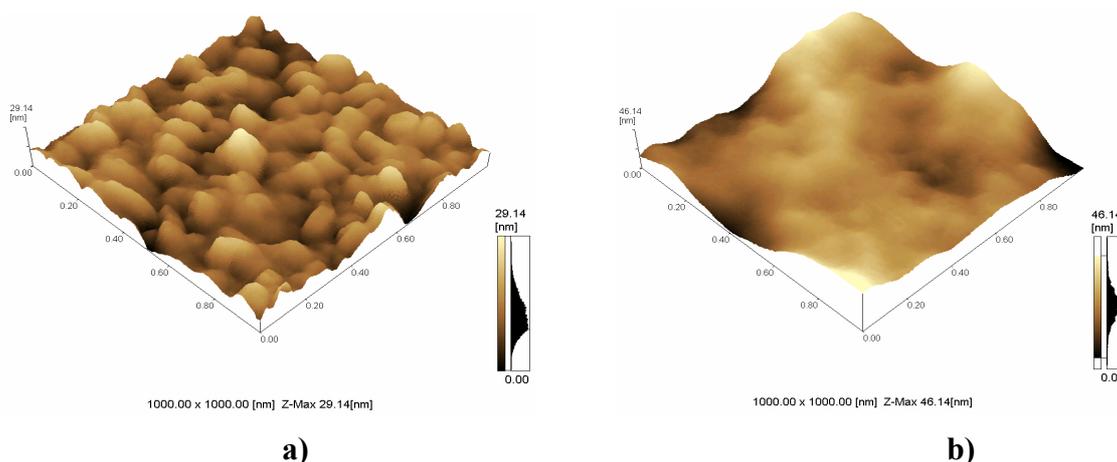


FIGURA 4.16. Imagens das superfícies dos filmes de nitreto de titânio depositados no aço D6, obtidas por AFM, nas temperaturas de: a) 220°C e b) 450°C.

Os filmes depositados na temperatura de 220°C apresentaram uma estrutura nanoestruturada. Nesta temperatura, houve adsorção e difusão superficial dos íons e/ou átomos na superfície dos substratos, com tempo suficiente para se acomodarem e se formarem de maneira nanoestruturada e uniforme. O equilíbrio entre adsorção e desorção de íons e/ou átomos nesta temperatura é ideal para este tipo de filme depositado. Os filmes depositados na temperatura de 450°C formaram-se de maneira muito rápida e pouco estruturada sobre a superfície dos substratos, pois as quantidades de íons e/ou átomos adsorvidos era bem superior aos desorvidos da superfície do substrato. Esta maior quantidade de íons e/ou átomos adsorvidos na superfície dos substratos foi devido à maior energia proveniente da temperatura de deposição que fez com que a acomodação e arranjo destes íons e/ou átomos fossem muito rápidas. O tipo de substrato e de filme e o controle dos parâmetros de crescimento de filmes, tais como temperatura, pressão, etc., são de grande importância no equilíbrio entre os íons e/ou

átomos que chegam e que saem da superfície dos substratos durante o processo de deposição^[125,136].

4.2.1.4. Caracterização por MEV de Elétrons Retroespalhados

As análises das interfaces TiN/aço nestas amostras, empregando retroespalhamento de elétrons, são apresentadas nas Figuras 4.17 e 4.18. Nas imagens, próximo da região de interface, não aparecem sinais da presença da camada de titânio intermediária. Embora o detector de elétrons retroespalhados tenha detectado a presença desta camada na interface, que é da ordem de 10 nm, sua resposta pela imagem retroespalhada não conseguiu distingui-la do filme de TiN que no caso possui peso atômico muito próximo. Como pode ser visto na Figura 4.17, o filme de TiN depositado no aço D6 na temperatura de 220°C apresenta uma maior taxa de deposição e, por conseqüência, uma maior espessura do que o mesmo filme, depositado nas mesmas condições, na superfície do aço M2. Esta diferença em espessura pode estar relacionado a uma diferença de energia na superfície de cada aço, que favoreceu um maior crescimento deste filme no aço D6. As manchas brancas apresentadas na Figura 4.17a são provenientes de uma fase com maior concentração de molibdênio e tungstênio já discutidas no Item 4.1.1. Estes elementos possuem maior peso atômico que os demais elementos e, de acordo com a técnica por retroespalhamento de elétrons, são apresentados na imagem com uma coloração mais clara^[100,103].

O filme depositado no aço D6 na temperatura de 450°C também apresentou-se uma maior taxa de deposição que o mesmo filme, sob as mesmas condições, depositado na superfície do aço M2 (Figura 4.18). No entanto, como pode ser visto, as amostras apresentam pequenos sinais de microtrincas próximas da interface filme TiN/substrato de aço. A interface entre o filme e o substrato de aço D6 apresentou a presença de pequenos poros. Infelizmente, por limitações de resolução do MEV utilizado neste trabalho, não foi possível uma imagem maior que 10000X de aumento para uma melhor visualização destas microtrincas. Estes resultados confirmam os já apresentados nos Itens 4.2.1.2 e 4.2.1.3, apresentando uma melhor deposição destes filmes em baixas

temperaturas, o que é muito adequado para a produção das interfaces propostas nesta tese. Este comportamento pode estar associado às possíveis alterações na microestrutura do aço M2 e D6 e/ou na retração térmica diferencial entre o filme e o substrato, quando são aquecidos em temperaturas mais altas. O refinamento na microestrutura do aço D6, observado nas duas temperaturas de deposição, pode estar relacionado ao tempo de deposição em que estes substratos foram submetidos, que foi de 7 horas, conforme descrito na Tabela 3.1. Embora o manual do fabricante^[133] informe que estas temperaturas não seriam suficientes para que ocorresse qualquer mudança na microestrutura destes aços, o tempo de deposição pode ter sido o principal motivo deste refinamento. Por outro lado, análises por EDX desta seção transversal, medindo desde a região próxima da superfície, apresentaram uma concentração grande de nitrogênio que foi diminuindo ao longo de sua profundidade.

Em ambos os aços, com o aumento de temperatura foi observado um aumento na espessura do filme de TiN depositado. Como já discutido no Item 4.2.1.3, o aumento da energia proveniente da temperatura de deposição faz a acomodação e a formação dos íons e/ou átomos que chegam na superfície do substrato serem muito mais rápidas, diminuindo consideravelmente a desorção.

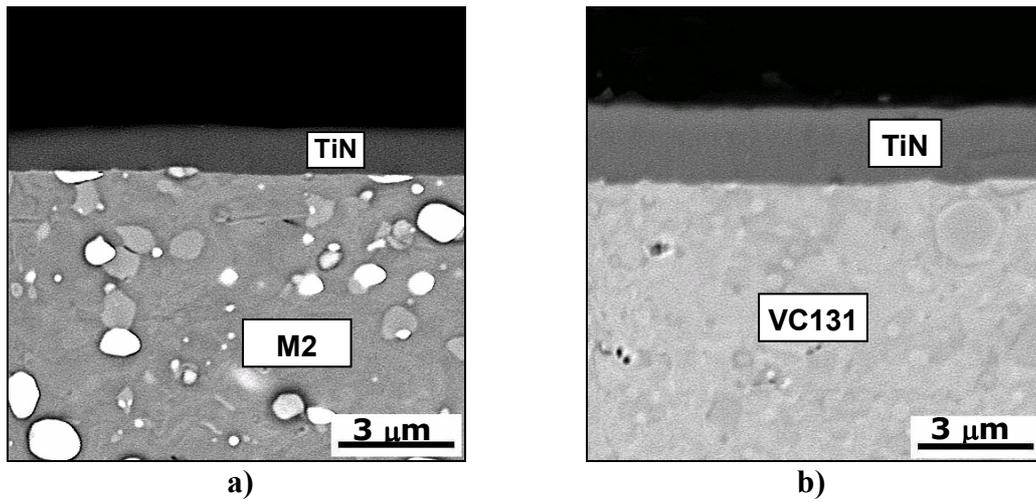


FIGURA 4.17. Imagens obtidas por retroespalhamento de elétrons em MEV, para a seção transversal dos filmes de nitreto de titânio depositados na temperatura de 220°C sobre a superfície dos aços: a) rápido M2 e b) ferramenta D6.

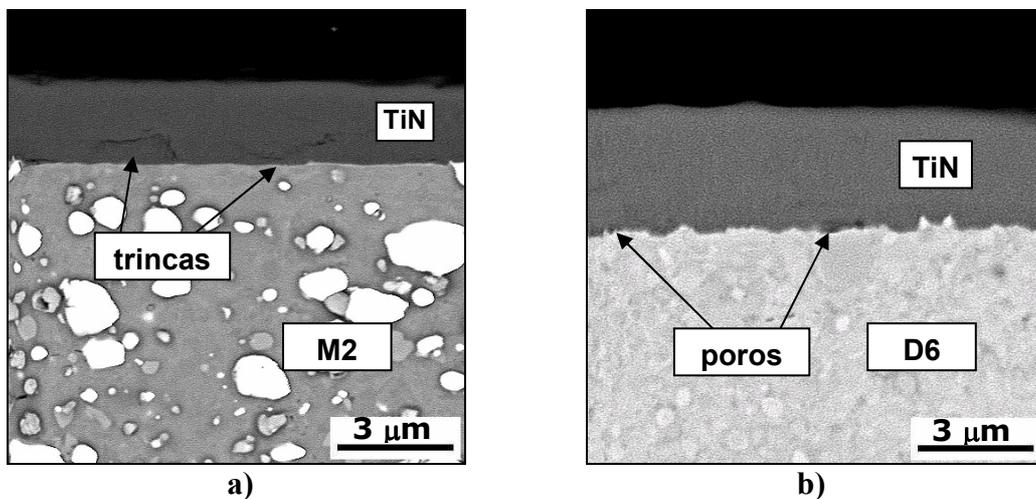


FIGURA 4.18. Imagens da seção transversal dos filmes de nitreto de titânio depositados na temperatura de 450°C, obtidas por retroespalhamento de elétrons, sobre a superfície dos aços: a) rápido M2 e b) ferramenta D6.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 4.1, as condições de depósito influenciaram na qualidade e espessura dos filmes de TiN depositados nos aços M2 e

D6. Os filmes de TiN depositados em temperatura mais baixa apresentaram uma condição melhor de deposição.

TABELA 4.1. Condições de depósito dos filmes de TiN e suas respectivas espessuras.

| Tipo de filme | Condição de depósito | | | Espessura (nm) | Defeitos |
|---------------|----------------------|------------------|------------------------|----------------|----------|
| | Substrato | Temperatura (°C) | Tempo de deposição (h) | | |
| TiN | M2 | 220 | 7 | 1200 | - |
| | D6 | 220 | 7 | 2100 | - |
| | M2 | 450 | 7 | 2400 | sim |
| | D6 | 450 | 7 | 3000 | sim |

4.2.1.5. Caracterização por RBS

4.2.1.5.1. Dados Experimentais e Simulação Convencional

Para a determinação da composição atômica e perfil de concentração atômica em profundidade dos filmes de nitreto de titânio depositados nas temperaturas de 220 e 450°C, foram feitas análises utilizando a técnica de espectroscopia de retroespalhamento Rutherford (RBS). Os espectros resultantes das análises por RBS para as amostras do aço rápido M2 e aço ferramenta D6 com filme de nitreto de titânio depositado nas temperaturas de 220 e 450°C são apresentados nas Figuras 4.19 a 4.22. Nestes espectros, a curva preta representa os valores experimentais, enquanto que a curva vermelha, a simulação para TiN sobre os aços M2 e D6 utilizando o programa RUMP^[134].

O espectro obtido por RBS para o filme de nitreto de titânio depositado na temperatura de 220°C em aço M2 é apresentado na Figura 4.19. Os valores das concentrações na camada de TiN foram obtidas por simulação (Tabela 4.2). As concentrações de Ti e N

são bastante próximas, caracterizando uma boa estequiometria do filme depositado. Existe uma quantidade de carbono neste filme que, possivelmente, deve-se ao uso de bomba difusora. A pequena concentração de argônio pode estar associado à limpeza que foi realizada no substrato por *sputtering* (conforme descrito no Item 3.2.3.1.). Não foi possível analisar a camada de titânio intermediária devido à sobreposição do pico de Fe, e que prejudicou esta medida. Os valores obtidos para a espessura do filme de TiN na simulação foram de aproximadamente 1500 nm e concentração de titânio e nitrogênio de 36,02%/42,13%, respectivamente. Esta espessura é próxima da que foi medida por retroespalhamento de elétrons no SEM (Tabela 4.1). Analisando todo o sistema filme de TiN/filme de Ti/substrato M2 em 220°C, verifica-se a presença dos elementos: 26,27% N, 16,56% Ti, 15,53% Ar, 5,57% Cr, 28,64% Fe e 7,43% C. A presença de cromo e ferro dificultou uma análise mais precisa de titânio e nitrogênio (componentes principais do filme de TiN). Como o cromo e o ferro possuem maiores pesos atômicos, estes por sua vez acabam sobrepondo os picos característicos de titânio e nitrogênio, e dificultando a análise do filme de TiN. Foi realizado um estudo mais detalhado, utilizando RUMP, dos melhores parâmetros para análise por RBS para minimizar este efeito e que é apresentado no próximo Item.

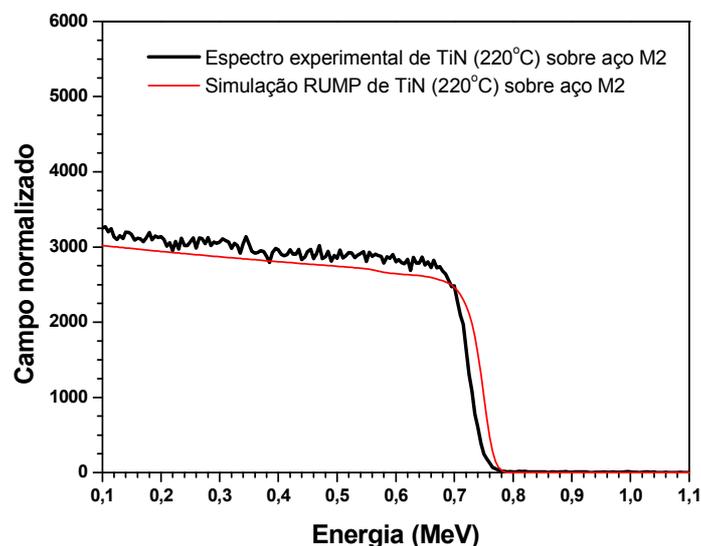


FIGURA 4.19. Espectros RBS experimental e simulado para o filme de TiN depositado em 220°C sobre o aço M2.

TABELA 4.2. Concentrações atômicas dos elementos químicos componentes da camada do filme de TiN depositado sob aço M2 em 220°C (condições de depósito especificadas na Tabela 3.1).

| Camada Ti / N (%) | Ti (%) | Ar (%) | N (%) | C (%) | Espessura (nm) |
|----------------------------|--------|--------|-------|-------|----------------|
| 50 / 50 | 36,02 | 16,26 | 42,13 | 5,58 | 1500 |
| Substrato de aço rápido M2 | | | | | |

A curva de espectro adquirida por RBS para o filme de nitreto de titânio depositado na temperatura de 450°C em aço M2 está apresentada na Figura 4.20. Na Tabela 4.3 estão apresentados os valores das concentrações na camada obtida (valores obtidos por simulação). O elemento titânio apresenta concentração semelhante neste filme com relação ao nitrogênio. Esta camada também apresentou um valor de concentração de carbono e uma pequena concentração de argônio. Foi detetada a presença dos elementos: 29,89% N, 16,48% Ti, 14,26% Ar, 5,45% Cr, 26,36% Fe e 7,56% C no sistema filme de TiN/filme de Ti/substrato M2 em 450°C.

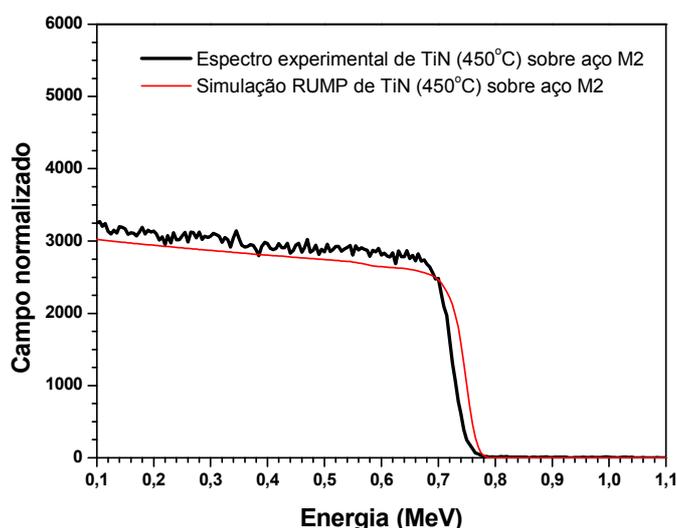


FIGURA 4.20. Espectros experimental obtido por RBS e simulado obtido por RUMP, para o filme de TiN depositado em 450°C sobre o aço M2.

TABELA 4.3. Concentrações atômicas dos elementos constituintes da camada do filme de TiN depositado na temperatura de 450°C em aço M2 (condições de depósito especificadas na Tabela 3.1).

| Camada Ti / N (%) | Ti (%) | Ar (%) | N (%) | C (%) | Espessura (nm) |
|------------------------------|-------------------|-------------------|------------------|------------------|---------------------------|
| 50 / 50 | 34,86 | 14,24 | 42,61 | 8,28 | 3000 |
| Substrato de aço rápido M2 | | | | | |

Os valores obtidos na simulação foram de aproximadamente 3000 nm para a espessura do filme de TiN e concentrações de titânio e nitrogênio de 34,86%/42,61%, respectivamente. O valor encontrado de espessura está próxima do encontrado por retroespalhamento de elétrons (Tabela 4.1).

A análise experimental por RBS e a simulação RUMP para o filme de nitreto de titânio depositado na temperatura de 220°C em aço D6 são apresentadas na Figura 4.21. Ao se fazer a simulação por RUMP, foram obtidos os valores das concentrações na camada obtida (Tabela 4.4). As concentrações de titânio e nitrogênio são próximas (Tabela 4.4), mostrando uma estequiometria muito boa do filme depositado.

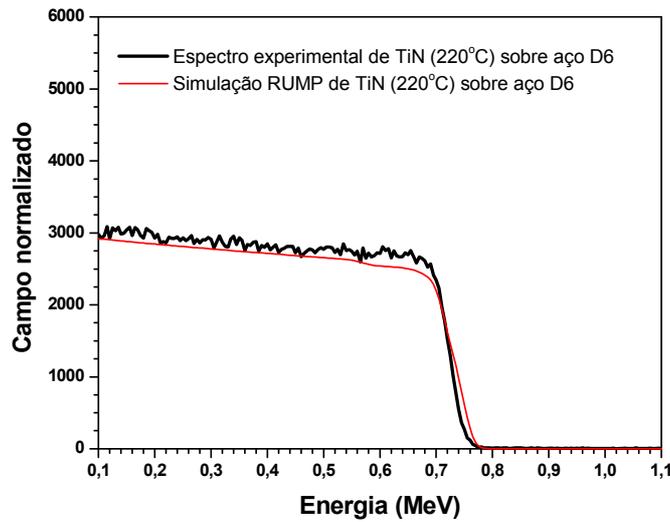


FIGURA 4.21. Espectros obtidos por RBS e por RUMP para o filme de TiN depositado em 220°C sobre o aço D6.

TABELA 4.4. Concentrações atômicas dos elementos químicos da camada do filme de TiN depositado (condições de depósito especificadas na Tabela 3.1) em aço D6 na temperatura de 220°C.

| Camada Ti / N (%) | Ti (%) | Ar (%) | N (%) | C (%) | Espessura (nm) |
|--------------------------------|--------|--------|-------|-------|----------------|
| 50 / 50 | 34,22 | 15,37 | 41,98 | 8,42 | 1800 |
| Substrato de aço ferramenta D6 | | | | | |

Este filme também apresentou concentração de carbono e uma pequena presença de argônio. Fazendo a simulação do sistema filme de TiN/filme de Ti/substrato D6, verifica-se a presença dos elementos: 26,47% N, 22,09% Ti, 11,64% Ar, 5,74% Cr, 25,89% Fe e 8,17% C. Os valores obtidos na simulação foram de aproximadamente 1800 nm para a espessura do filme de TiN e concentração de titânio e nitrogênio de 34,22%/41,98%, respectivamente. A espessura encontrada nesta simulação é aproximadamente igual à encontrada por retroespalhamento de elétrons (Tabela 4.1).

O espectro obtido por RBS para o filme de nitreto de titânio depositado na temperatura de 450°C em aço D6 está apresentado na Figura 4.22. Por RUMP, foram obtidas os valores das concentrações na camada obtida (Tabela 4.5). Os valores de concentrações observadas de titânio e nitrogênio são próximas (Tabela 4.5), com boa estequiometria deste filme depositado. Este filme também apresentou concentração de carbono e uma pequena presença de argônio. Ao simular o sistema filme de TiN/filme de Ti/substrato D6, verifica-se a presença dos elementos: 23,18% N, 22,97% Ti, 13,41% Ar, 6,52% Cr, 27,65% Fe e 6,27% C. Os valores obtidos na simulação foram de aproximadamente 3000 nm para a espessura do filme de TiN e concentração de titânio e nitrogênio de 33,33%/41,87%, respectivamente. Esta espessura está de acordo com o valor já determinado por retroespalhamento de elétrons (Tabela 4.1).

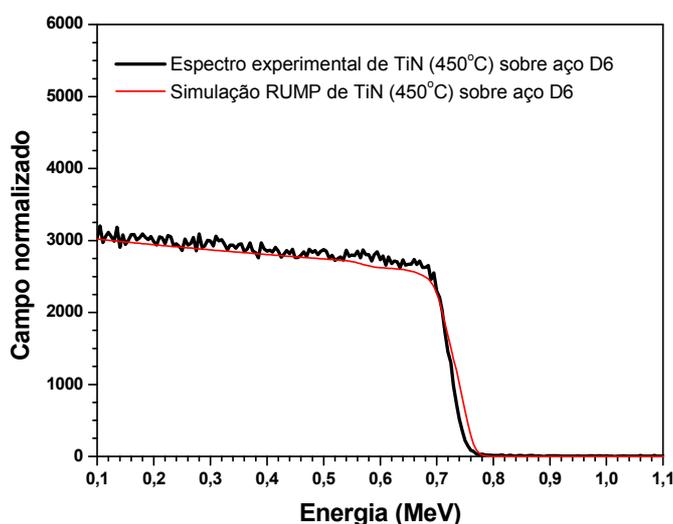


FIGURA 4.22. Espectros experimental e simulado obtidos para o filme de TiN depositado sobre o aço D6 na temperatura de 450°C.

Apesar da dificuldade em se analisar titânio e nitrogênio por RBS, estando presentes cromo e ferro (que possuem pesos atômicos maiores), foi possível obter seus respectivos valores em concentração atômica na camada depositada sobre os aços. Nas análises de todo sistema filme de TiN/filme de Ti/substrato de aço, foi verificada uma maior concentração de nitrogênio nos filmes depositados em substratos de aço M2 e D6 com relação a concentração de titânio. Isto pode estar associado a uma maior facilidade

da superfície destes aços em reagirem com este elemento durante o início e/ou durante a deposição destes filmes. Os valores de N e Ti foram bastante próximos mostrando uma boa estequiometria deste filme depositado nestes substratos. Todos os filmes apresentaram uma concentração de carbono que possivelmente foi proveniente da bomba difusora utilizado nesta deposição. Também apresentaram uma pequena quantidade de argônio que foi proveniente da limpeza por *sputtering* antes da deposição do filme de TiN. Não foi possível perceber a presença do filme intermediário de titânio devido a sobreposição do pico referente ao elemento Fe.

TABELA 4.5. Concentrações atômicas componentes da camada do filme de TiN depositado em aço D6 em 450°C (condições de depósito especificadas na Tabela 3.1).

| Camada Ti / N (%) | Ti (%) | Ar (%) | N (%) | C (%) | Espessura (nm) |
|--------------------------------|---------------|---------------|--------------|--------------|-----------------------|
| 50 / 50 | 33,33 | 15,67 | 41,87 | 9,12 | 3000 |
| Substrato de aço ferramenta D6 | | | | | |

4.2.1.5.2. Simulação RUMP de Filmes de TiN em Aços M2 e D6

Os valores dos parâmetros convencionais utilizados em análises por RBS são: energia de 2,2 MeV e $\theta = -7^\circ$. Foram os mesmos utilizados nas análises apresentadas no Item 4.2.1.5.1. e que apresentaram a sobreposição dos picos de elementos de pesos atômicos maiores do que os elementos componentes do filme de TiN, dificultando uma análise mais precisa.

Foram feitas várias simulações com o objetivo de encontrar melhores parâmetros para ser possível analisar somente titânio e nitrogênio do filme de TiN. Depois de muitas tentativas, e considerando um modelo de concentração de titânio e nitrogênio de

50%/50%, respectivamente, 100% de Ti como camada intermediária e composição do substrato M2 e D6 conforme descrito no Item 4.1.2., foram encontrados valores ideais para energia e θ , durante análise por RBS, de 1,1 MeV e -60° , respectivamente (Figuras 4.23 e 4.24).

A Figura 4.23 apresenta um espectro de simulação de um filme de TiN depositado sobre aço M2. Verifica-se que, com a utilização dos novos valores dos parâmetros de energia e θ , é possível analisar-se titânio e nitrogênio sem a interferência da presença de elementos mais pesados. As setas indicam o início da detecção de cada elemento no espectro RBS simulado.

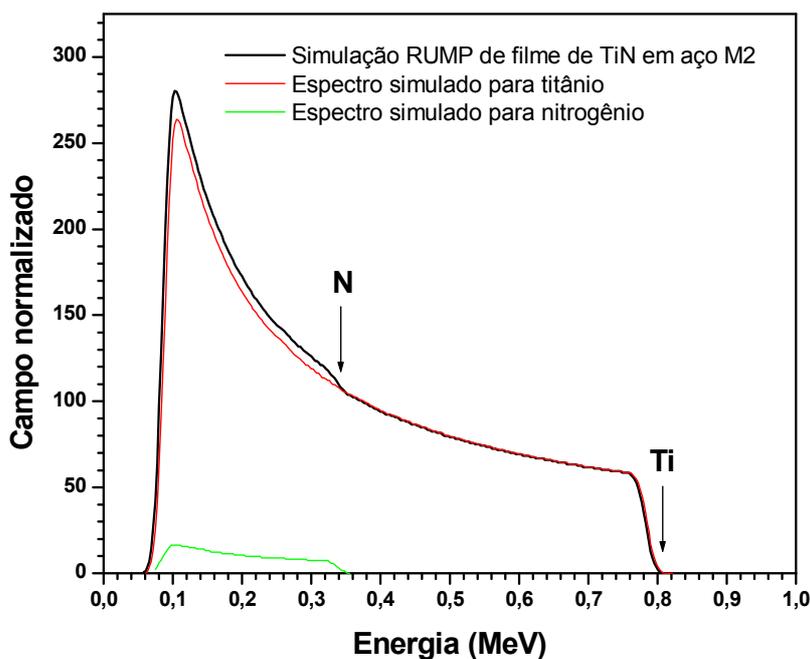


FIGURA 4.23. Simulação de um filme de TiN em aço M2 considerando energia de 1,1 MeV, θ de -60° , composição do filme de Ti 50% e N 50%, do filme intermediário de Ti e composição do substrato M2, conforme descrito no Item 4.1.2.

O espectro de simulação do filme de TiN depositado sobre aço ferramenta D6 apresenta um espectro simulado (Figura 4.24) bastante semelhante ao do aço M2 (Figura 4.23). O início da detecção de cada elemento no espectro RBS simulado é indicado por uma seta.

Estes resultados evidenciam que é possível fazer um planejamento de deposição de filmes depositados em substratos à base de cromo e ferro e assim conseguir, por intermédio do uso dos novos valores apresentados por este trabalho, de energia e θ , executar medidas por RBS de maneira a identificar com maior precisão os elementos referentes à composição química dos filmes. Este estudo é completamente original e será muito útil para um melhor controle na fabricação de filmes funcionais propostas nesta tese.

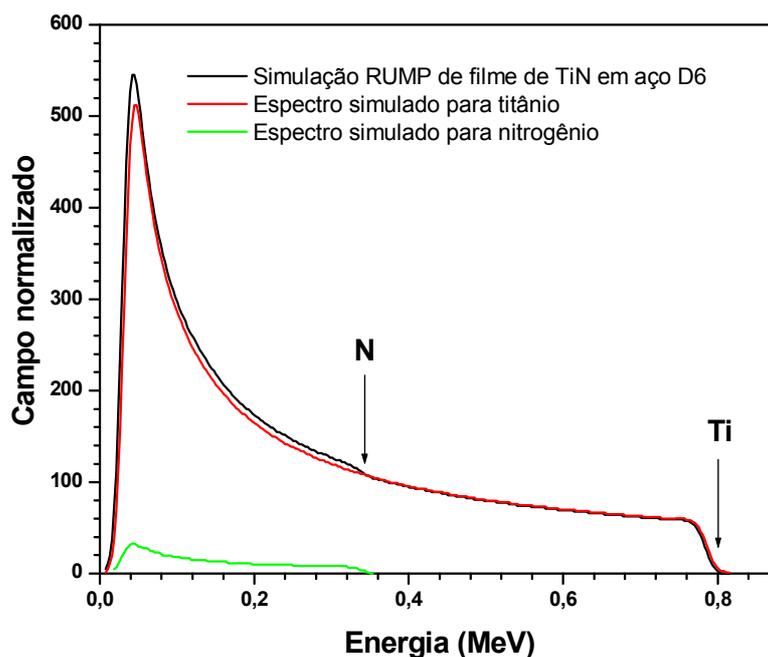


FIGURA 4.24. Espectros simulados, considerando os novos valores de energia e θ , de um filme de TiN depositado em aço D6, composição do filme de Ti 50% e N 50%, do filme intermediário de Ti e composição do substrato D6, conforme descrito no Item 4.1.2.

4.2.1.6. Curvas de Ensaio de Flexão em 4 Pontos dos Aços M2 e D6 com Filmes de Nitreto de Titânio Depositados

Os substratos dos aços M2 e D6, com superfícies polidas e com filmes de nitreto de titânio depositados nas temperaturas de 220 e 450°C, foram submetidos ao ensaio de flexão em 4 pontos. As fotomicrografias das amostras, preparadas de acordo com os procedimentos adotados no Item 3.2.4.10, estão apresentadas nas Figuras 4.25 a 4.28. Apesar de uma busca adequada, não foi encontrada uma norma ou referência na literatura que estabelecesse os parâmetros de confecção de corpos de prova e/ou condições para ensaios de flexão para substratos com filmes depositados. Desta forma, foi necessária uma adaptação da norma ASTM E855 – 90^[130].

As imagens obtidas por MEV das superfícies destes filmes após o ensaio de flexão estão apresentadas nas Figuras 4.25 a 4.28. Os filmes de nitreto de titânio depositados nos aços M2 e D6, nas temperaturas de 220 e 450°C, apresentam a presença de microtrincas, uma vez que a deformação deste filme cerâmico é menor do que a do substrato metálico. Estas microtrincas apresentam-se de forma unidirecionais e ortogonais ao comprimento da amostra e ocorre em maior número nos filmes depositados na temperatura de 450°C (Figuras 4.26 e 4.28). Estas trincas parecem iniciarem em poros, o que é coerente com a maior fragilidade do filme. Observa-se a presença de *clusters* com tamanhos variáveis nas superfícies de todas as amostras, sendo que os filmes depositados na temperatura mais alta apresentam uma maior quantidade e variação de tamanhos destes defeitos superficiais. Isto está relacionado com a taxa de deposição maior dos filmes de TiN na temperatura de 450°C .

Nos filmes de TiN depositados na temperatura de 220°C no aço M2 pode ser observada a presença de microtrincas na região próxima às linhas de aplicação das cargas, porém em quantidade pequena (Figuras 4.25a e b). No centro da amostra (região compreendida entre as linhas de aplicação das cargas) não é detectada a presença de microtrincas. Isto pode ser devido à distribuição homogênea de tensões nesta região do corpo de prova durante o ensaio (Figuras 4.25c e d). São observadas algumas regiões de descolamento

localizado no filme com distribuições e localizações caóticas e não associadas às regiões de concentração de tensão mecânica. Este efeito parece estar associado aos descolamentos dos *clusters*.

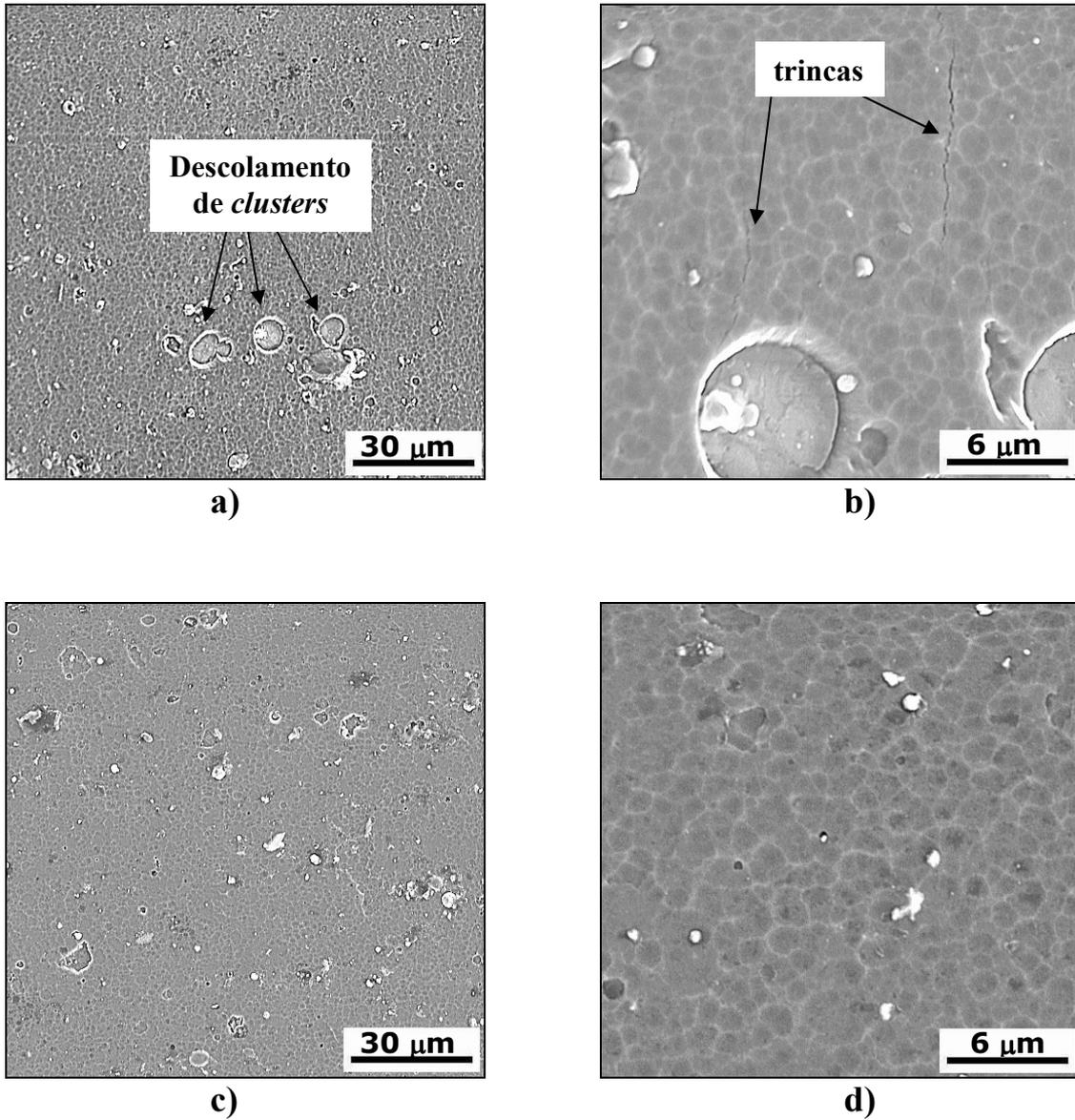


FIGURA 4.25. Fotomicrografias obtidas em MEV da superfície polida do aço M2 com filme de TiN depositado em 220°C submetido ao ensaio de flexão em 4 pontos: a) e b) região da aplicação da carga na superfície de TiN; c) e d) centro da amostra na superfície de TiN.

As superfícies de uma das amostras do aço M2 com filme de nitreto de titânio depositados em 450°C, após submetidas ao ensaio de flexão em quatro pontos, são apresentadas na Figura 4.26.

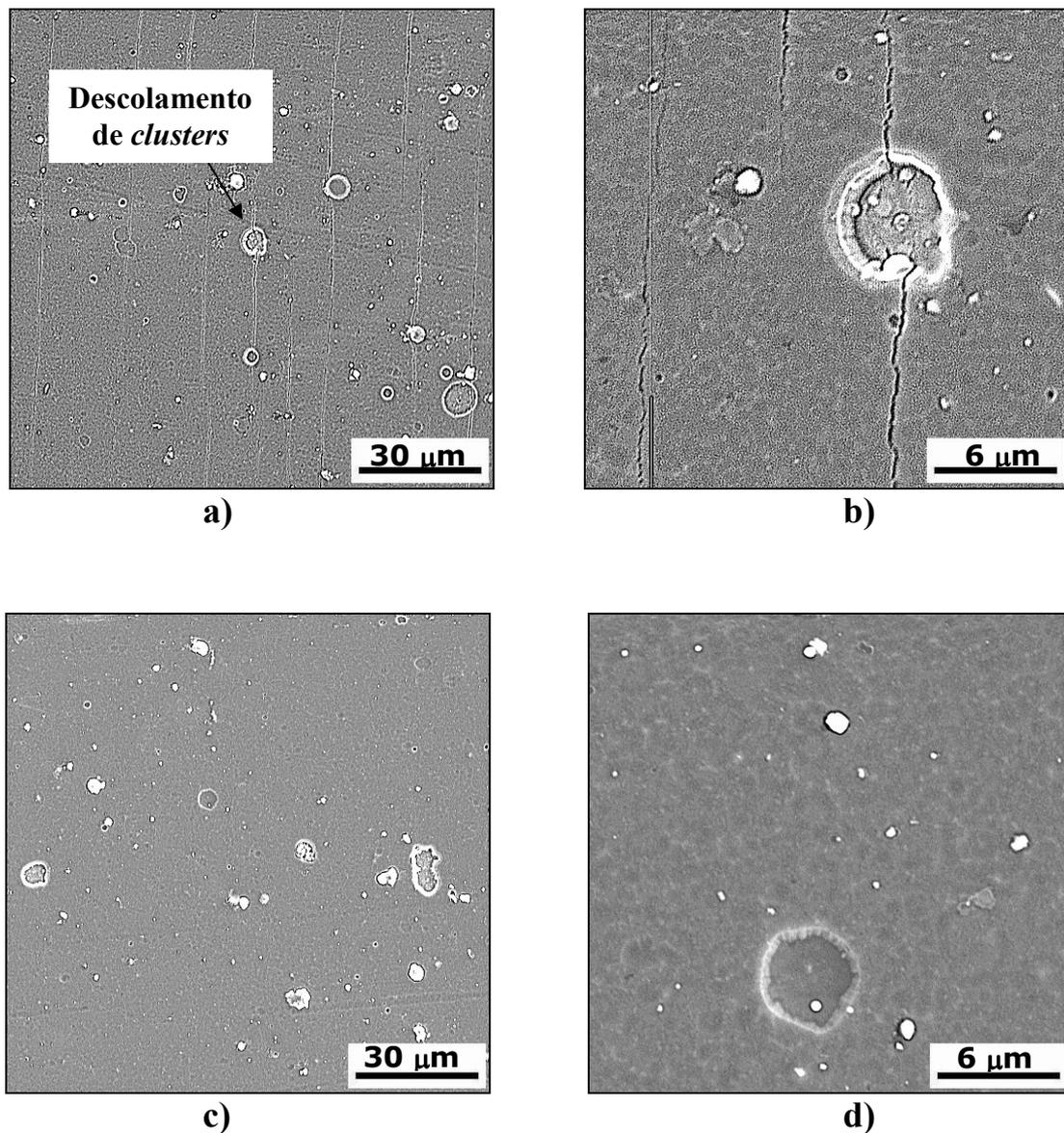


FIGURA 4.26. Fotomicrografias da superfície de aço M2 com filme de TiN depositado na temperatura de 450°C e submetido ao ensaio de flexão em 4 pontos: a) e b) região da aplicação da carga na superfície de TiN; c) e d) centro da amostra na superfície de TiN.

Este filme de TiN também apresenta a formação de microtrincas unidirecionais e ortogonais ao comprimento do substrato, como na amostra anterior, porém em maior concentração localizada na região próxima às linhas de aplicação das cargas (Figuras 4.26a e b). Podem ser também observados defeitos no filme e que são associados ao descolamento de *clusters*. Aparentemente verifica-se que as microtrincas tem início nestes defeitos. No centro da amostra (região compreendida entre as linhas de aplicação das cargas) não é observada a formação de microtrincas (Figuras 4.26c e d).

As superfícies de uma das amostras do aço D6 com filmes de nitreto de titânio depositados em 220°C, após o ensaio de flexão em quatro pontos, estão apresentadas na Figura 4.27.

Este filme de TiN também apresenta a formação de microtrincas unidirecionais e ortogonais ao comprimento do substrato, como nas amostras anteriores, com uma pequena concentração localizada na região próxima às linhas de aplicação das cargas (Figuras 4.27a e b). Estas microtrincas parecem ter início nas regiões onde se encontram *clusters* e nos defeitos provenientes do descolamento de *clusters*. Isto é bastante coerente devido à maior fragilidade deste filme. No centro da amostra (região compreendida entre as linhas de aplicação das cargas) não é observada a formação de microtrincas (Figuras 4.27c e d), mas são observados descolamentos localizados do filme por *clusters*.

Regiões da superfície de uma das amostras do aço D6 com filme de nitreto de titânio depositado em 450°C, após o ensaio de flexão em quatro pontos, estão apresentadas na Figura 4.28.

Como pode ser visto nas Figuras 4.28a e b, este filme de TiN também apresenta a formação de microtrincas unidirecionais e ortogonais ao comprimento do substrato, como nas amostras anteriores, com uma grande concentração localizada na região próxima às linhas de aplicação das cargas. As microtrincas parecem se formar também nas regiões de *clusters*, em maior quantidade e largura quando comparadas aos ensaios

anteriores. No centro da amostra (região compreendida entre as linhas de aplicação das cargas) não é observada a formação de microtrincas (Figuras 4.28c e d) e descolamentos localizados do filme.

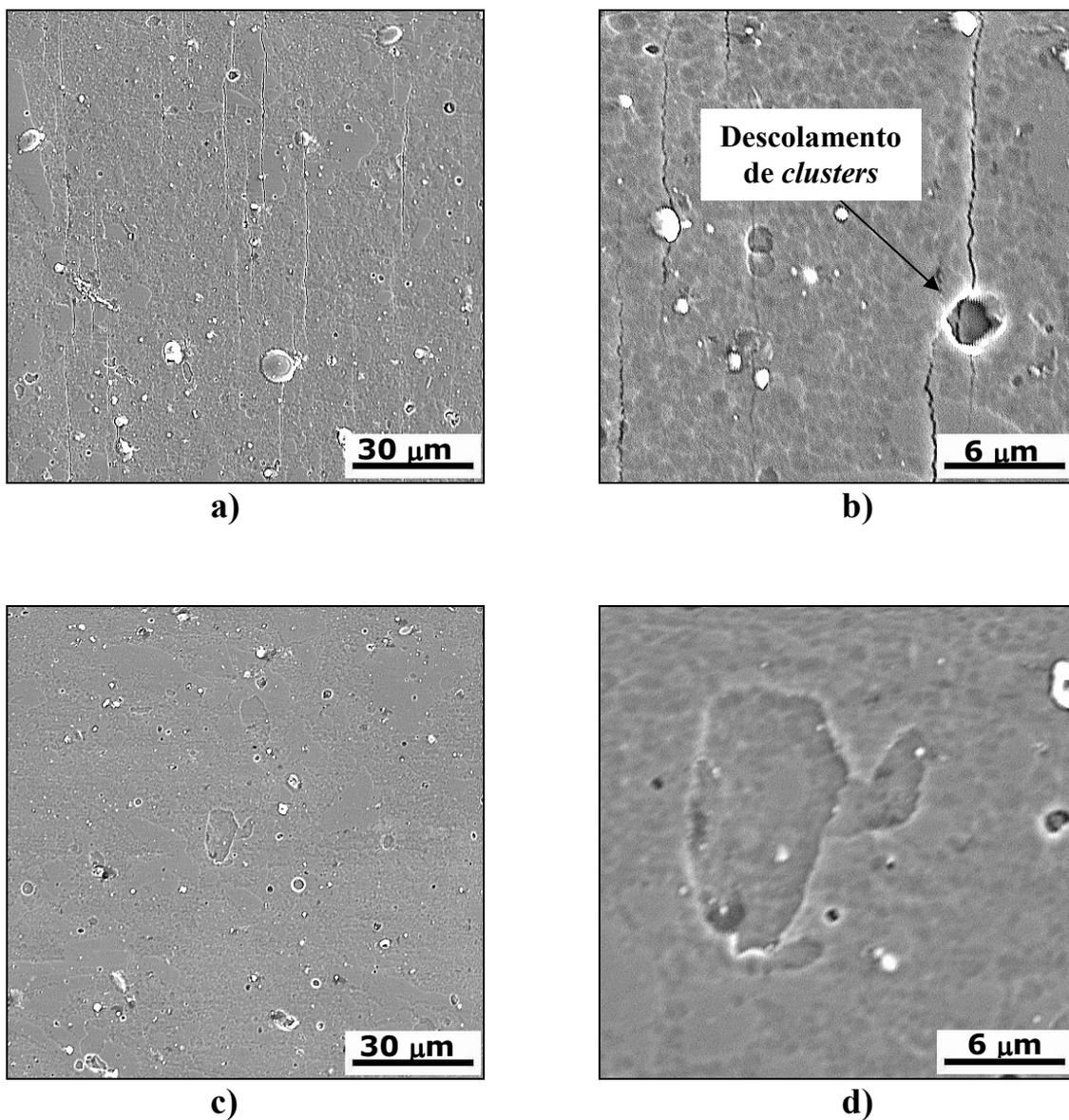


FIGURA 4.27. Fotomicrografias da superfície do filme de TiN depositado em 220°C sobre o aço D6, obtidas por MEV, submetido ao ensaio de flexão em 4 pontos: a) e b) região da aplicação da carga na superfície de TiN; c) e d) centro da amostra na superfície de TiN.

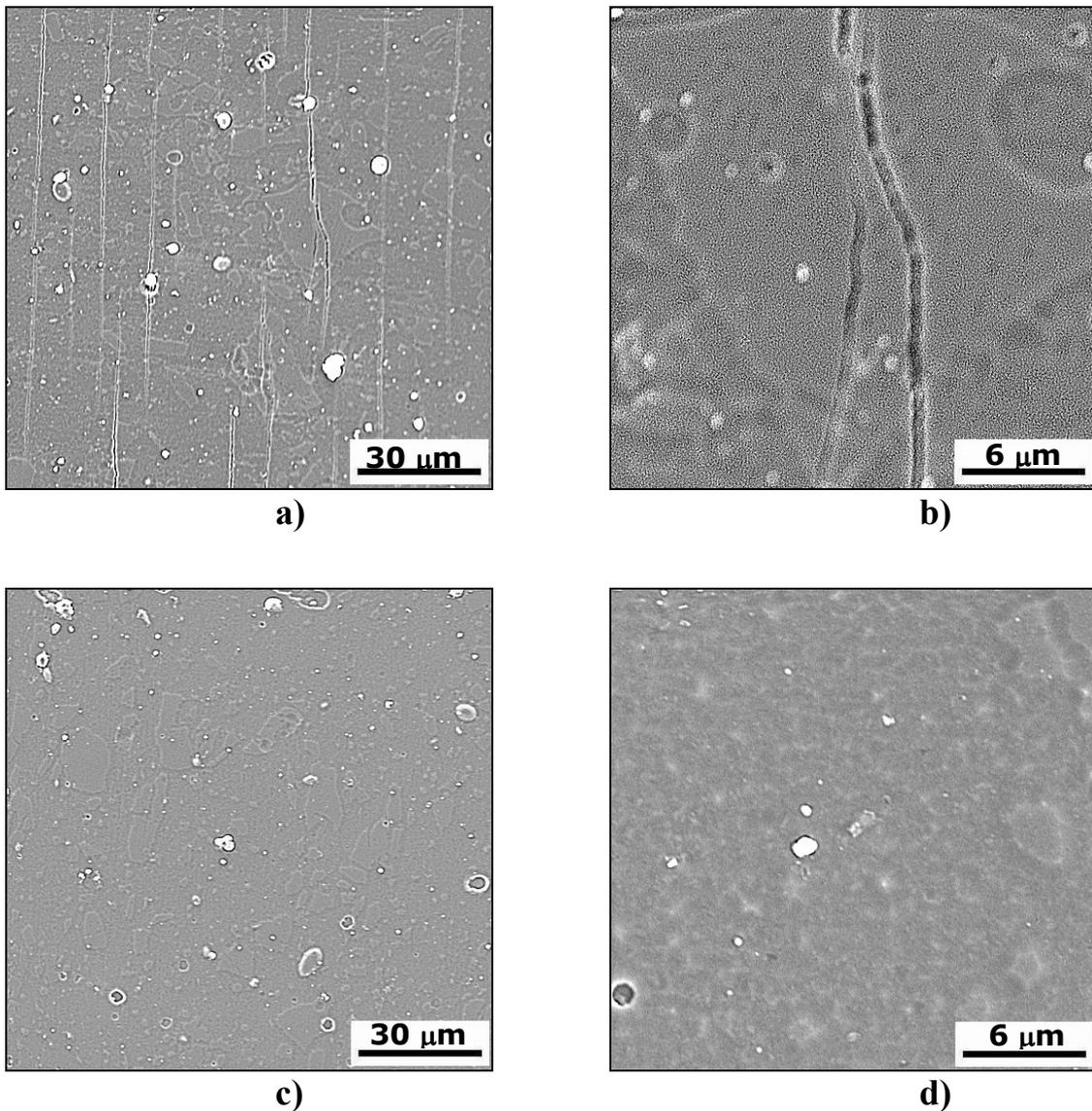


FIGURA 4.28. Fotomicrografias obtidas em MEV da superfície polida do filme de TiN depositado na temperatura de 450°C sobre aço D6 e submetido ao ensaio de flexão em 4 pontos: a) e b) região da aplicação da carga na superfície de TiN; c) e d) centro da amostra na superfície de TiN.

Foram obtidas por flexão em 4 pontos as curvas de tensão versus deformação para os substratos do aço rápido M2 e aço ferramenta D6 com filmes de TiN depositado. As curvas tensão versus deformação para os substratos do aço M2 e aço D6 com filme de TiN apresentam comportamentos mecânicos semelhantes em relação às temperaturas de deposição dos filmes. Os substratos com filmes de TiN depositados em 220°C

apresentaram valores de tensões de flexão (a partir da tensão de escoamento do conjunto) maiores do que aqueles com filmes depositados em 450°C (Figuras 4.29 e 4.30). Este resultado pode estar associado à maior espessura dos filmes depositados em 450°C e/ou às alterações nas microestruturas dos substratos dos aços M2 e D6.

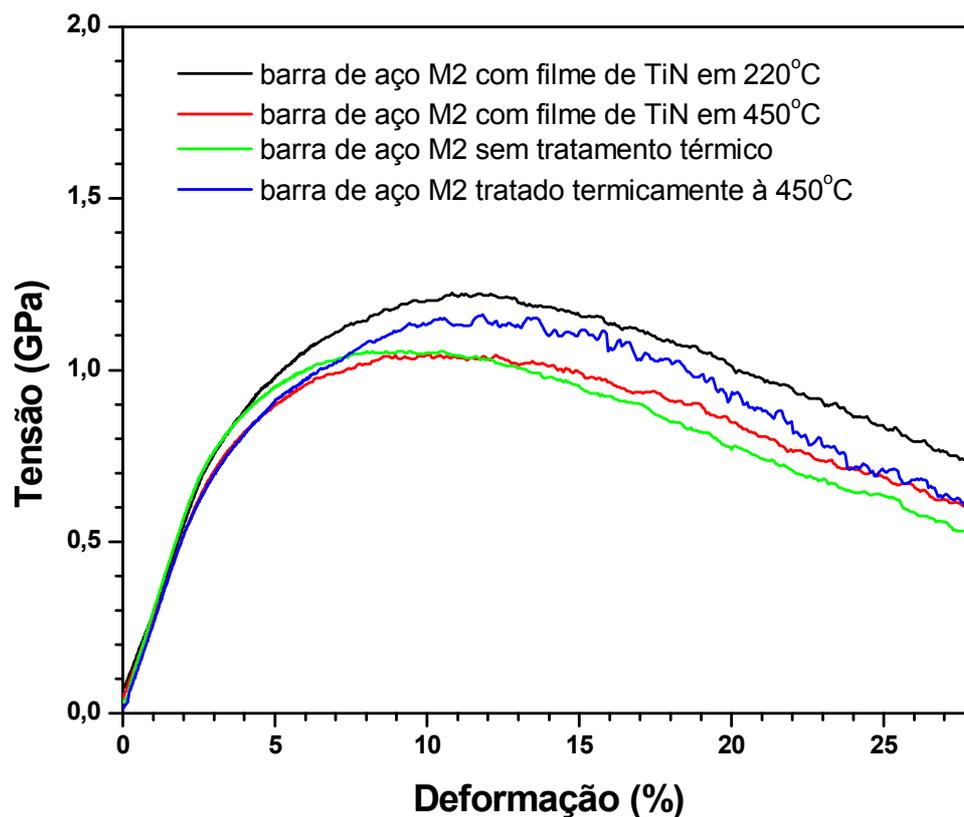


FIGURA 4.29. Curvas tensão versus deformação obtidas pelos ensaios de flexão em 4 pontos para os substratos do aço M2 com filmes de TiN depositados em 220 e 450°C.

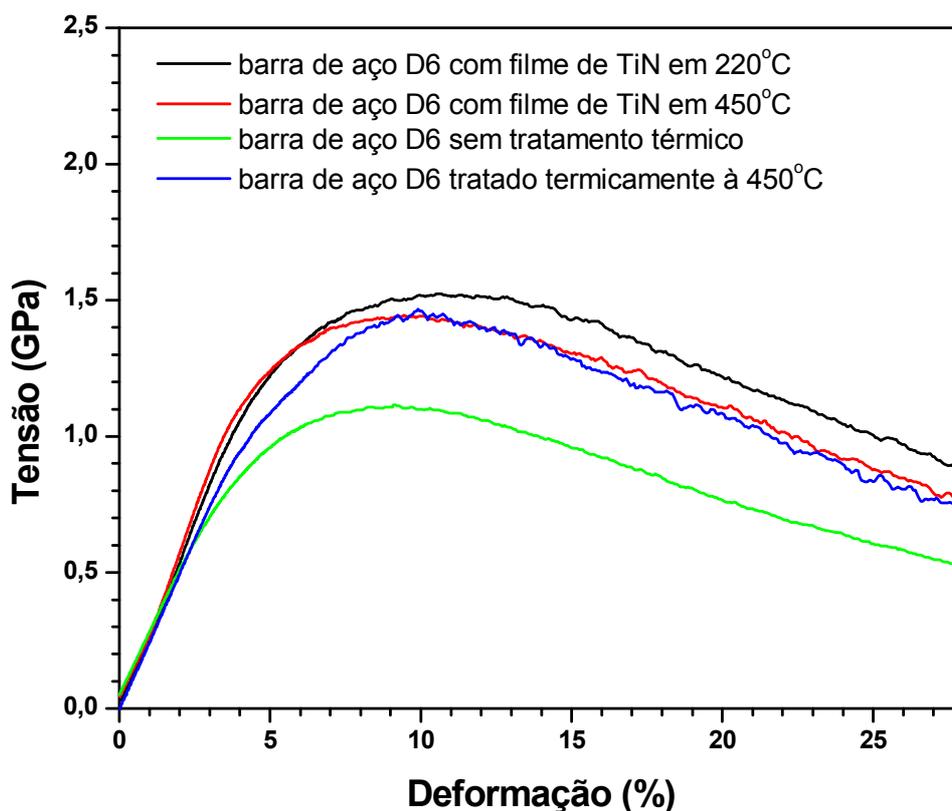


FIGURA 4.30. Curvas de ensaio por flexão em 4 pontos para as amostras do aço D6 com filmes de TiN depositados nas temperaturas de 220 e 450°C.

A curva obtida para o filme de nitreto de titânio crescido na temperatura de 220°C em superfície do aço M2, durante todo o ensaio de flexão em 4 pontos, não apresenta o mesmo comportamento do substrato. A espessura menor obtida nesta temperatura pode não ter sido suficiente para este tipo de medida.

Por outro lado, a curva do filme de nitreto de titânio depositado na temperatura de 450°C em aço M2, para valores de deformação da ordem de 23,7 %, tende a apresentar o comportamento do material do substrato de aço M2. Pode-se relacionar este comportamento com a ruptura e/ou descolamento do filme de nitreto de titânio. As tensões associadas a estas mudanças dos comportamentos das curvas são de aproximadamente 0,74 GPa, para o aço M2 com filme de nitreto de titânio depositado conforme as condições descritas na Tabela 3.1.

A curva obtida para os filmes de nitreto de titânio, crescidos na temperatura de 220°C em superfície do aço D6, também não apresenta o mesmo comportamento do substrato durante todo o ensaio de flexão em 4 pontos.

Para valores de deformação da ordem de 9,14 %, a curva dos filmes de nitreto de titânio depositados na temperatura de 450°C em superfície de aço D6, tende a apresentar o mesmo comportamento do material do substrato de aço D6. Pode-se relacionar este comportamento com a ruptura e/ou descolamento do filme de nitreto de titânio. As tensões associadas a estas mudanças dos comportamentos das curvas para o aço D6 com filme de nitreto de titânio, depositado conforme condições descritas na Tabela 3.1, são de aproximadamente 1,44 GPa.

De acordo com estas medidas, verifica-se que o filme de nitreto de titânio depositado na temperatura de 450°C em substrato de aço M2, resistiram mais tempo à ruptura do que o mesmo filme depositado em substrato de aço D6. Isto é possível uma vez que, neste filme de nitreto de titânio depositado em aço M2 nesta temperatura, demorou mais tempo para ocorrer um descolamento da camada mais próxima da superfície (Item 4.2.1.2).

Nestas análises foi observado que, com a maior temperatura de deposição deste filme de nitreto de titânio, foi possível verificar o momento exato do descolamento do filme durante o ensaio. Isto pode estar associado à maior região de interface do filme de nitreto de titânio promovida pela maior temperatura dos substratos de aços M2 e D6 utilizada durante o processo de deposição. Portanto, o uso desta técnica só será interessante para sistemas filmes/substratos que tiverem uma região de interface satisfatória. Por outro lado, a maior espessura produzida nas superfícies de aços M2 e D6 em temperaturas de 450°C parece ter contribuído também para a boa leitura do momento do descolamento do filme por esta técnica. No entanto, os defeitos observados na superfície do sistema filme de TiN/substrato de aço D6 obtidos em 450°C (Item 4.2.1.2.), provocaram a ruptura deste filme antes do mesmo sistema de filme depositado em aço M2. Neste caso, é necessário um melhor controle dos parâmetros de deposição

destes filmes para um equilíbrio entre a formação de uma maior região de interface e a qualidade destes filmes evitando a formação de defeitos.

Esta técnica de medida de aderência de filmes em substratos apresenta-se muito promissora. No entanto, são necessários maiores estudos para a determinação da tensão de ruptura e das condições para as interfaces pretendidas em sistemas filme/substrato.

4.2.1.7. Conclusões Parciais dos Filmes de TiN

Os resultados de difratogramas de raios X evidenciam que a temperatura de deposição contribui fortemente na nucleação e crescimento dos filmes de nitreto de titânio depositados em superfícies de aços M2 e D6. Por outro lado, os substratos não parecem ter contribuído para a nucleação e crescimento destes filmes.

Imagens por MEV comprovam que filmes de nitreto de titânio depositados na temperatura de 220°C (temperaturas menores) são mais homogêneos e possuem estruturas mais densas.

Os resultados por AFM comprovam que os filmes de nitreto de titânio depositado na temperatura de 220°C apresentam uma microestrutura bem mais homogênea com nanogrãos de tamanhos e formas semelhantes. Estes filmes depositados nesta temperatura apresentam uma estrutura nanoestruturada.

Pelos resultados por retroespalhamento de elétrons, foi possível verificar a formação de interface com menos defeitos para os filmes de nitreto de titânio depositados na menor temperatura.

A estequiometria destes filmes, apresentadas por RBS, foi muito boa em todos os filmes depositados. No entanto, também foi possível identificar uma concentração de contaminantes, como carbono. Para eliminação deste contaminante é necessário fazer

uso de um sistema de vácuo que trabalhe em maiores pressões de vácuo e de maneira limpa, sem o uso de óleo.

Neste trabalho, é apresentada uma nova técnica de se medir por RBS, filmes crescidos em substratos com composição de elementos de peso atômico maiores que a dos componentes dos filmes depositados, e de forma mais precisa. Este tipo de estudo é completamente original e será útil no desenvolvimento de qualquer trabalho na área de filmes crescidos nestes tipos de substratos, como também para trabalhos futuros de crescimentos de filmes funcionais, apresentados por este trabalho de tese.

Nos filmes depositados a 450°C em aço M2, ocorreu uma maior resistência à ruptura quando comparado ao mesmo filme depositado na mesma temperatura em aço D6, apresentando ser esta temperatura também muito boa para depósitos em aço M2.

Os resultados dos ensaios de flexão em 4 pontos, indicaram uma excelente aderência dos filmes de nitreto de titânio depositados à 450°C, com valores de tensão de ruptura e/ou descolamento de 3,12 e 5,96 GPa para os filmes depositados em aços M2 e D6, respectivamente. A espessura pequena obtida nas deposições em 220°C prejudicaram a medida por esta técnica.

Na Tabela 4.6 podem ser melhor visualizadas as relações entre o tipo de substrato e a temperatura de deposição deste filme.

TABELA 4.6. Graus de características dos filmes de TiN depositados.

| Tipo de filme | Substrato | Temperatura (°C) | Qualidade do filme | Qualidade da interface | Espessura (nm) | Aderência na interface |
|----------------------|------------------|-------------------------|---------------------------|-------------------------------|-----------------------|-------------------------------|
| TiN | M2 | 220 | boa | boa | ≅ 1200 | boa |
| | D6 | 220 | boa | boa | ≅ 2100 | boa |
| | M2 | 450 | regular | regular | ≅ 2400 | boa |
| | D6 | 450 | péssima | regular | ≅ 3000 | boa |

Esperava-se que estes filmes fôsem depositados com espessura igual em todas as amostras. Entretanto, de acordo com os resultados apresentados na Tabela 4.6, o tipo de substrato influenciou bastante na espessura do filme depositado, sendo maior em substratos de aço D6, independentemente da temperatura. Como esperado, a temperatura influenciou na qualidade do filme e na interface formada. Desta forma, somente os filmes crescidos em temperatura menor conseguiram apresentar, de maneira geral, melhores resultados de crescimento.

O filme intermediário de titânio, contribuiu para aumentar a aderência destes filmes de TiN em substratos de aços, uma vez que este teria o objetivo de auxiliar na formação da região de interface promovendo a aderência destes filmes. No entanto, apesar dos filmes de TiN crescidos na temperatura de 450°C terem apresentados descolamentos próximos da superfície, sua interface manteve-se sem sinais de descolamento. Portanto, mesmo com espessura muito pequena, a função do filme intermediário de titânio é de grande importância neste tipo de deposição cerâmica/metal. O descolamento da região próxima da superfície dos filmes de TiN depositados em aço D6 na temperatura de 450°C pode estar associado à maior espessura obtida durante a deposição.

Nos ensaios por flexão, verifica-se que os filmes crescidos em menor temperatura não se romperam durante o ensaio. A espessura menor pode ter prejudicado este tipo de medida. No entanto, mesmo o filme crescido na temperatura de 450°C em aço D6, que foi o pior caso, rompeu-se depois de uma tensão de 5,96 GPa, comprovando mais uma vez a importância do filme intermediário utilizado nesta deposição e de uma boa formação da região de interface.

4.2.2. Filmes de Nitreto de Alumínio

4.2.2.1. Caracterização por Difração de Raios X

Foram feitas análises por difração convencional de raios X dos filmes de nitreto de alumínio depositados nas superfícies dos aços M2 e D6 nas condições descritas na Tabela 3.1.

Os difratogramas de raios X dos substratos do aço M2 apresentam a presença da fase ferrita do ferro e da fase M_6C (Figura 4.31).

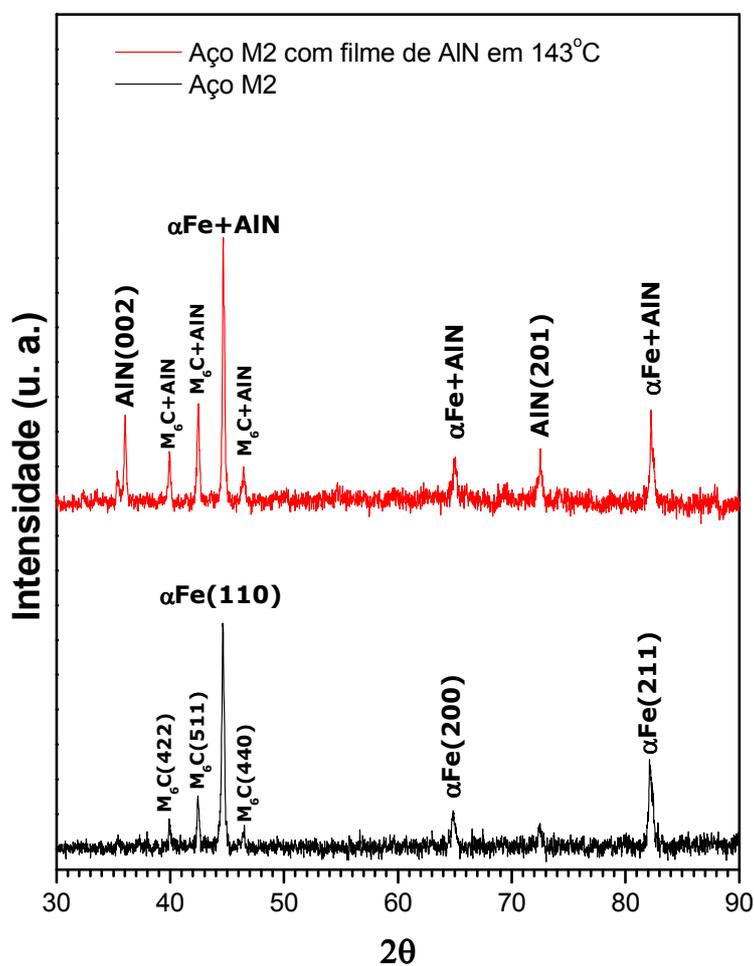


FIGURA 4.31. Difratogramas de raios X do substrato do aço M2 e dos filmes de nitreto de alumínio depositados no aço M2.

Para as amostras com filme depositado, os difratogramas de raios X apresentam também a presença de AlN, além das fases presentes no substrato de aço. Como pode ser observado na Figura 4.31, as amostras do aço M2 com filmes de AlN depositados nas condições conforme descritas na Tabela 3.1, evidenciam as presenças de AlN(002) e de AlN(201), indicando o crescimento de cristais de AlN em dois planos cristalinos preferencialmente.

A Figura 4.32 apresenta os difratogramas de raios X dos substratos do aço D6 e do filme de AlN depositado sobre o aço D6.

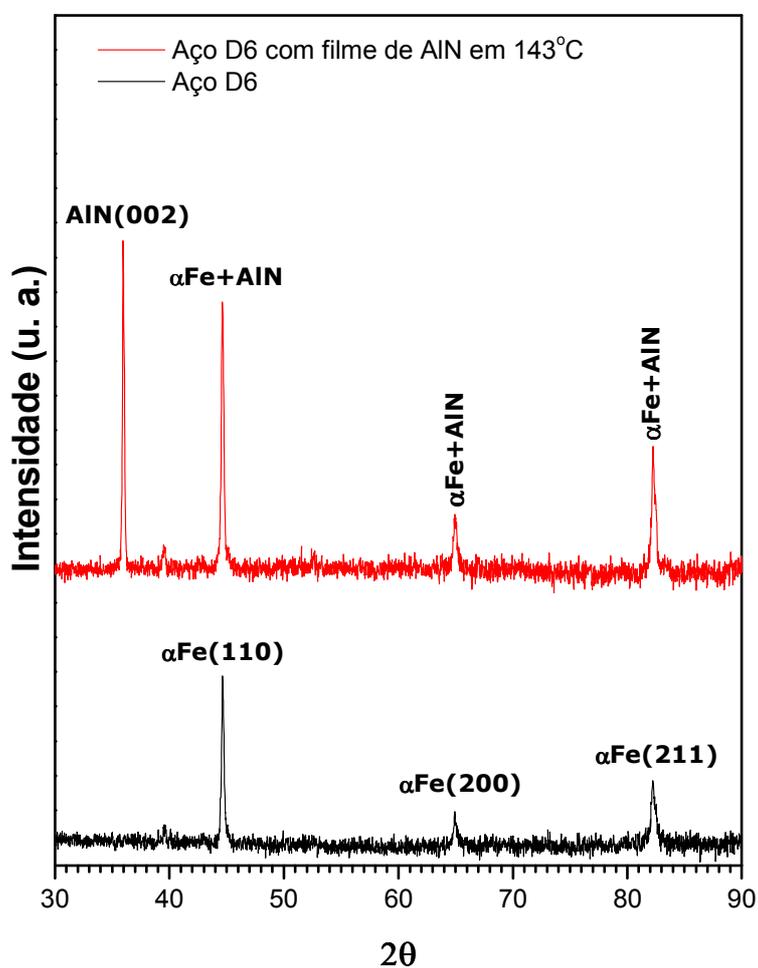


FIGURA 4.32. Difratogramas de raios X do filme de nitreto de alumínio depositado na superfície do aço D6 e do substrato do aço D6.

Como pode ser observado, as amostras do aço D6 com filmes de AlN depositados apresentam o pico AlN(002), indicando o crescimento de cristais de AlN em um plano preferencial.

4.2.2.2. Caracterização por MEV e EDX

Os filmes intermediários de alumínio e os filmes de nitreto de alumínio foram depositados nos substratos de aços M2 e D6, na temperatura 143°C e nas condições descritas na Tabela 3.1.

Os filmes de nitreto de alumínio depositados nos substratos de aço M2 apresentam a presença de riscos pouco profundos em direções ortogonais (Figuras 4.33a, b e c). O espectro obtido por EDX para esta superfície está apresentada na Figura 4.33d, evidenciando a presença dos elementos químicos componentes do filme e do substrato. Isto indica que houve difusão de ferro e cromo para o AlN, que pode ter influenciado na rugosidade superficial do filme.

Os filmes de nitreto de alumínio depositados nos substratos de aço D6 apresentam em toda a sua superfície a presença de riscos profundos em direções ortogonais entre si, porém sem a presença de *cluster* (Figuras 4.34a, b e c). A curva espectral obtida por EDX para esta superfície comprovando a presença dos elementos componentes do filme e do substrato, está apresentada na Figura 4.34d.

As observações topográficas posteriores, utilizando MEV, das superfícies dos substratos com filmes de AlN depositados nas superfícies dos aços M2 e D6 (Tabela 3.1) apresentaram o descolamento do filme, como pode ser observado na Figura 4.35. Depois de um tempo pequeno, estes por sua vez descolaram-se totalmente da superfície dos substratos. Neste caso, não se tornou possível realizar análises por AFM, XPS, RBS e por flexão em 4 pontos destas superfícies.

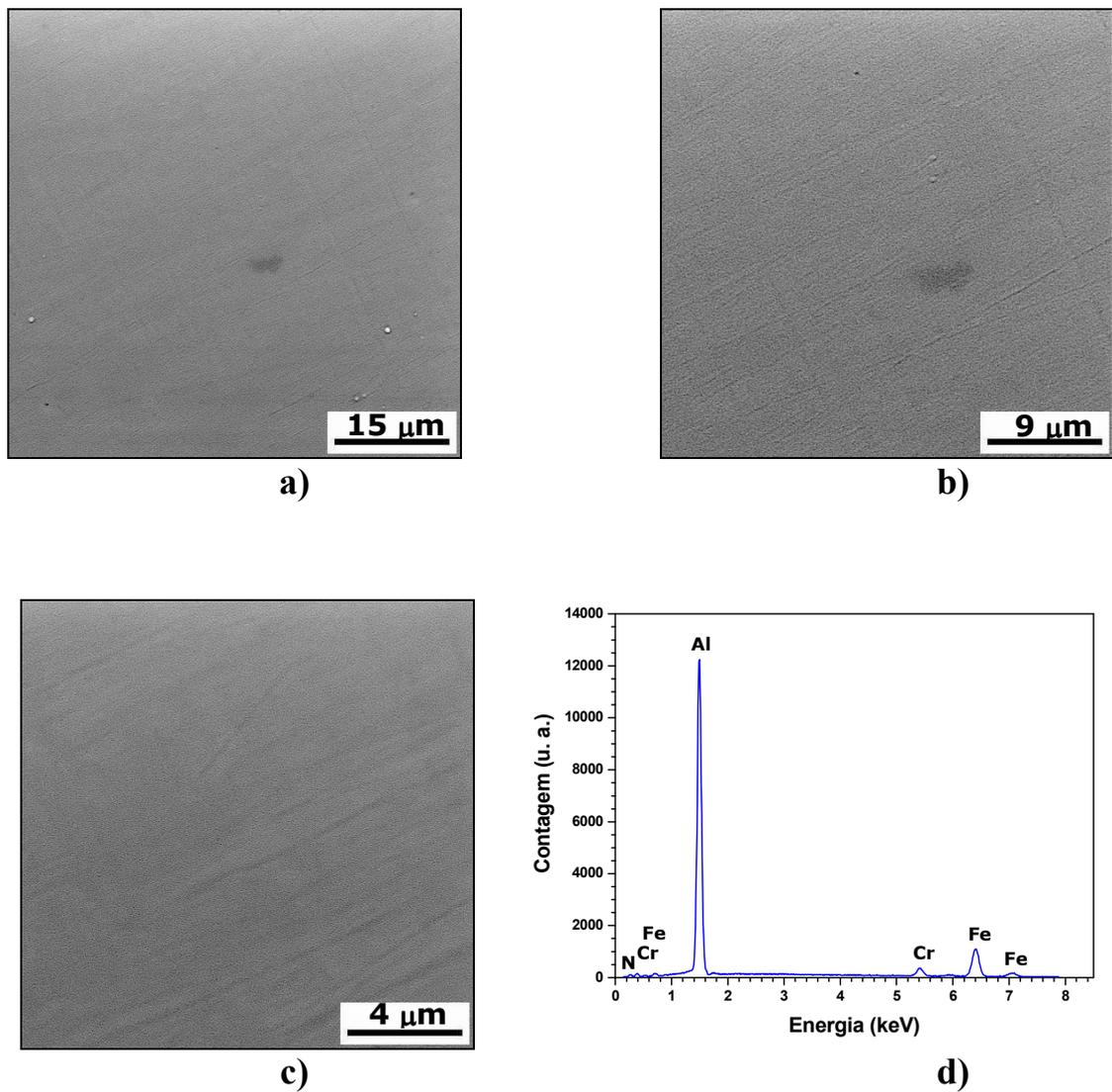


FIGURA 4.33. Fotomicrografias obtidas em MEV para o filme de AlN depositado sobre a superfície do aço M2, a) 2000x, b) 3500x e c) 7500x e d) curva espectral obtida por EDX da superfície deste filme.

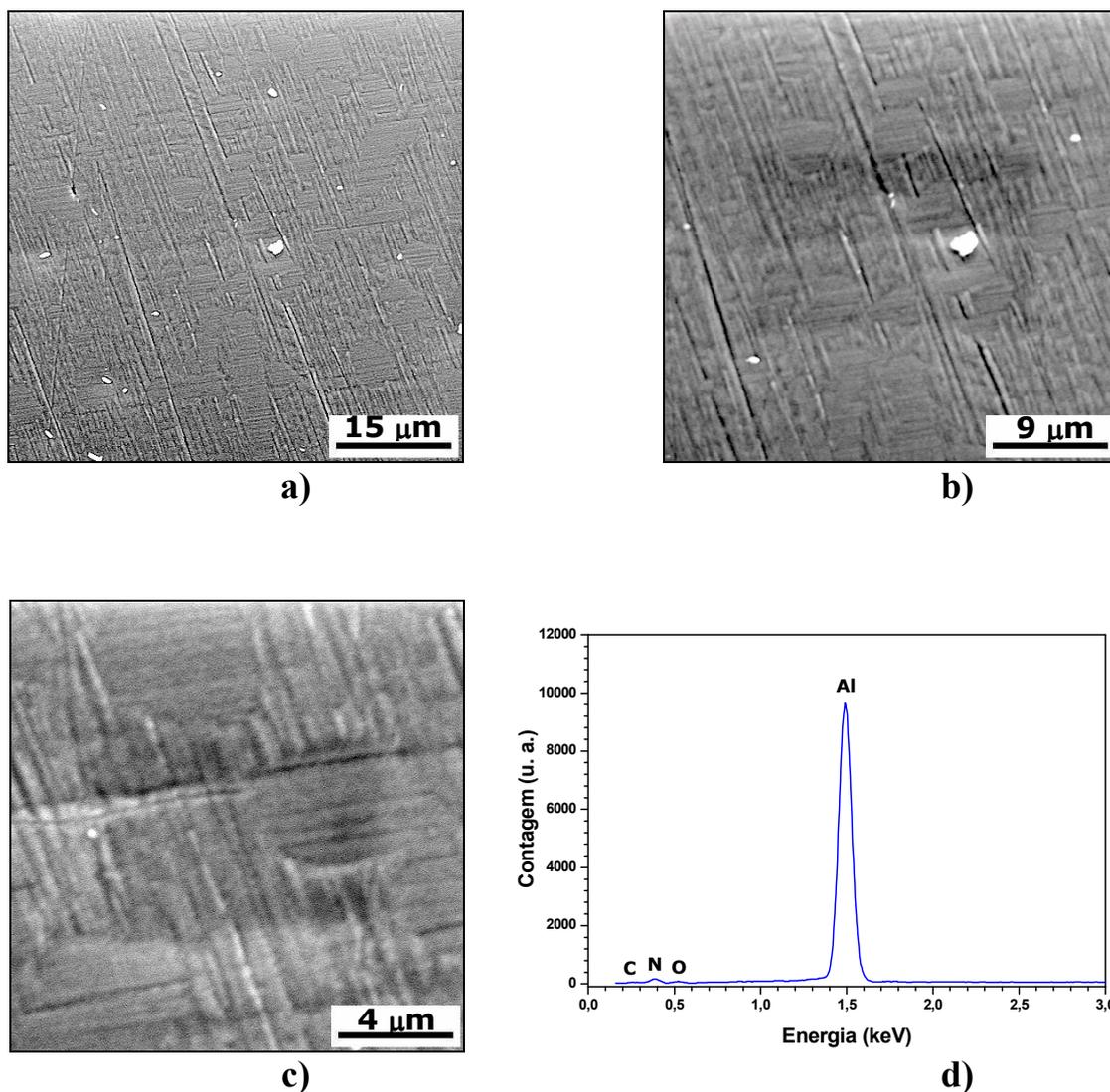


FIGURA 4.34. Fotomicrografias para o filme de AlN depositado sobre a superfície do aço D6 obtidas por MEV, a) 2000x, b) 3500x e c) 7500x e d) Espectro da superfície deste filme obtido por EDX.

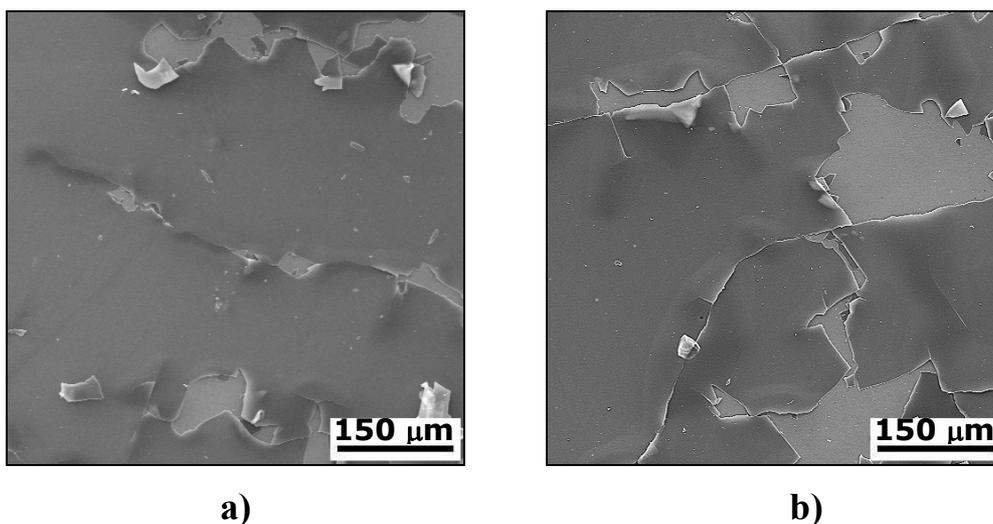


FIGURA 4.35. Fotomicrografias obtidas em MEV do filme de AlN depositado nas condições da Tabela 3.1: a) em aço M2 e b) em aço D6.

4.2.2.3. Conclusões Parciais sobre os Filmes de Nitreto de Alumínio

Na Tabela 4.7 podem ser melhor visualizadas a influência da aderência com o tipo de substrato utilizado e a temperatura de deposição deste filme.

TABELA 4.7. Graus de características dos filmes de AlN depositados.

| Tipo de filme | Substrato | Temperatura (°C) | Qualidade do filme | Espessura (nm) | Qualidade da aderência |
|---------------|-----------|------------------|--------------------|----------------|------------------------|
| AlN | M2 | 143 | boa | 500 | péssima ^(*) |
| | D6 | 143 | boa | 500 | péssima ^(*) |

^(*) Os filmes descolaram-se logo após a deposição.

Os filmes de nitreto de alumínio depositados sobre superfícies de aços M2 e D6, utilizando uma camada intermediária de alumínio, não obtiveram uma aderência satisfatória. O filme descolou-se totalmente da superfície dos substratos, depois de um tempo pequeno. Este descolamento pode estar associado à falta de limpeza dos

substratos por *sputtering* que, no caso, não havia no equipamento de deposição utilizado (Item 3.2.3.2.). Outro fato pode estar relacionado com a grande avidéz de reação do alumínio com o oxigênio que acabou competindo com o nitrogênio presente na câmara. Nos próximos itens é estudada a deposição deste tipo de filme de maneira funcional, originando regiões em que as propriedades do filme e do substrato variem de forma gradativa, para criar zonas de absorção das tensões geradas pelo filme depositado.

4.2.3. Caracterização dos Filmes Funcionais de TiN e AlN

4.2.3.1. Caracterização dos Filmes de TiN e AlN Funcionais por Difração de Raios

X

4.2.3.1.1. Filmes Funcionais de Nitreto de Titânio

Foram realizadas análises por difração convencional de raios X dos filmes funcionais de nitreto de titânio depositados nas superfícies do aço M2 e D6. A Figura 4.36 apresenta os difratogramas de raios X dos substratos do aço M2 e dos filmes de TiN depositados sobre o aço M2, nas condições de pressão 2-2,3 mTorr, potência 200 W e temperatura do substrato de 177°C (Condição 1 - Tabela 3.2). Estes filmes foram crescidos variando as concentrações de argônio e nitrogênio de 50 / 40 / 35 / 30 / 25 e 0 / 10 / 15 / 20 / 25 sccm, respectivamente.

Os difratogramas de raios X dos substratos do aço M2 comprovam a presença da fase ferrita e da fase M_6C . Para as amostras com filme depositado, além das fases cristalinas presentes no substrato de aço, os difratogramas de raios X comprovam também a presença de TiN. Como pode ser observado, as amostras do aço M2 com filmes de TiN, depositados conforme as condições especificadas na Tabela 3.2, apresentam os picos $TiN(200)$ e $Ti_2N(202)$, indicando a nucleação e crescimento de cristais de TiN em duas direções cristalinas preferenciais. A principal característica do sistema Ti-N é a existência de um grande número de compostos químicos. A principal é a Ti_xN_y , que dissolve de 20 a 55 % de átomos de nitrogênio e que explica, apesar de ser uma fase cristalina metaestável, a presença do composto $Ti_2N(202)$ neste filme depositado^[125,136].

A Figura 4.37 apresenta os difratogramas de raios X dos substratos do aço D6 e dos filmes funcionais de TiN depositados sobre o aço D6 na Condição 1.

Os difratogramas de raios X dos substratos do aço D6 apresentam apenas a presença da ferrita no substrato. Para as amostras com filmes depositados, além das fases presentes

no substrato de aço, os difratogramas de raios X apresentam também a presença de TiN. Como pode ser observado, as amostras do aço D6 com filmes de TiN depositados conforme as condições especificadas na Tabela 3.2 apresentam o pico TiN(200), indicando a nucleação e crescimento de cristais de TiN em uma direção preferencial.

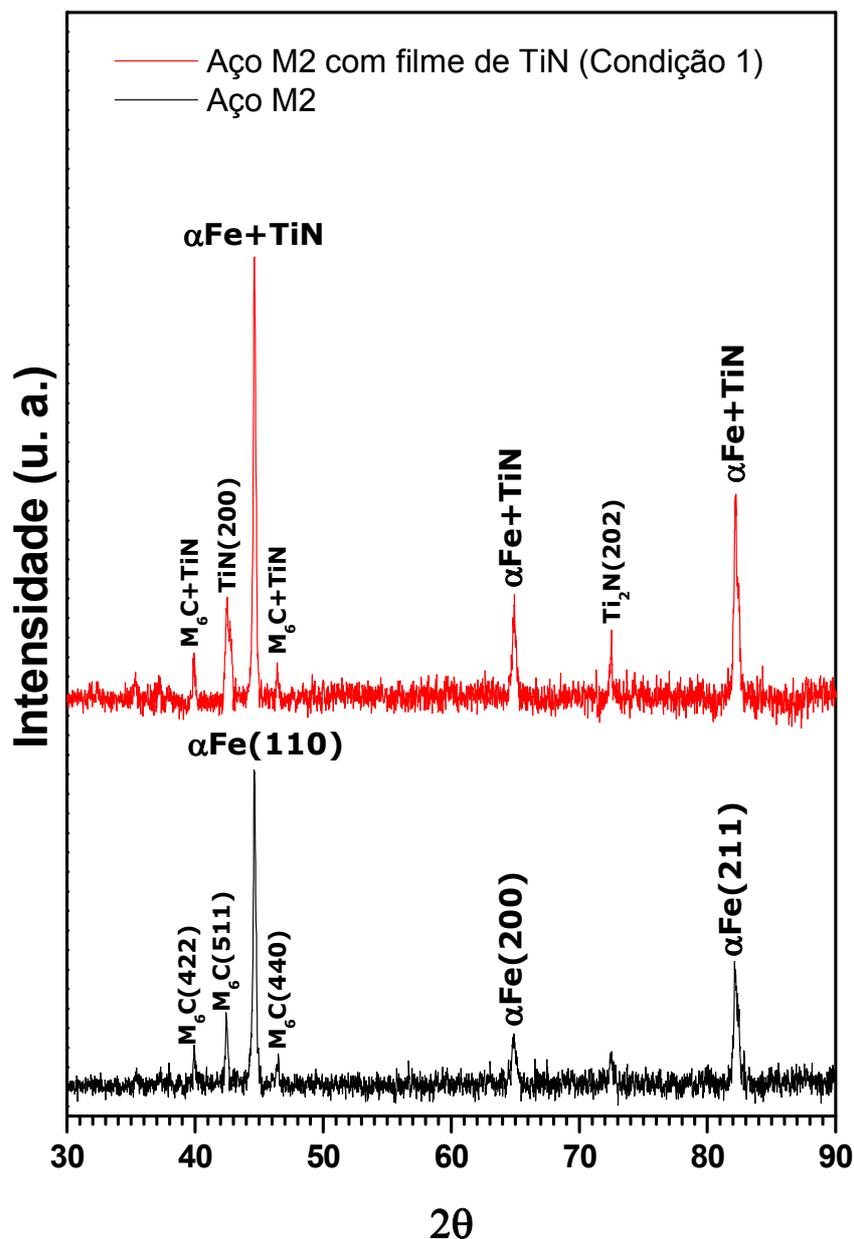


FIGURA 4.36. Difratogramas de raios X do substrato do aço M2 e dos filmes de nitreto de titânio depositados no aço M2 na Condição 1.

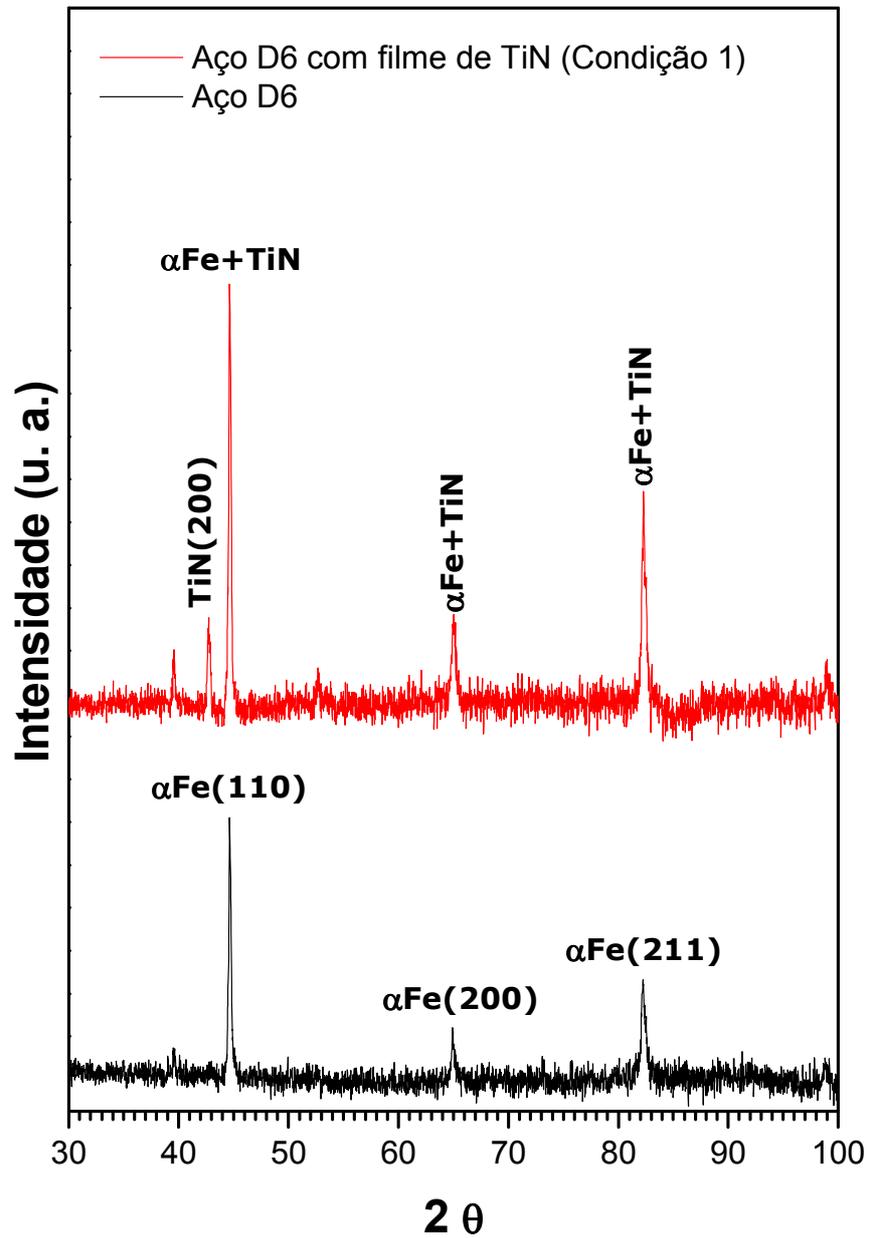


FIGURA 4.37. Curvas de difração de raios X dos filmes de TiN depositados no aço D6 (Condição 1) e do substrato do aço D6.

4.2.3.1.2. Filmes Funcionais de Nitreto de Alumínio

A Figura 4.38 mostra os difratogramas de raios X dos substratos do aço M2 e dos filmes funcionais de AlN depositados sobre o aço M2 nas condições 2 a 4. As condições utilizadas para estes filmes são: pressão de 1,5 mTorr, potência de 200 W e temperatura do substrato de 114°C para as Condições 2 a 3, e 135°C para a Condição 4. Os filmes foram planejados variando as concentrações de argônio e de nitrogênio de 50 / 25 / 30 / 35 / 40 e 0 / 25 / 20 / 15 / 10 sccm, respectivamente, para a Condição 2, e 50 / 40 / 35 / 30 / 25 e 0 / 10 / 15 / 20 / 25 sccm, respectivamente, para a Condição 3, e 50 / 0 / 0 / 0 / 0 e 50 / 10 / 15 / 20 / 25 sccm, respectivamente, para a Condição 4. A espessura de todos os filmes funcionais está estimada em 250 nm, conforme procedimento já descrito no Item 3.2.3.2.

Os difratogramas de raios X dos substratos de aço M2 mostram a presença de ferrita e da fase cristalina M_6C . Para as amostras com filmes depositados, além das fases presentes no substrato de aço, os difratogramas de raios X mostram também a presença de AlN. Como resultado da análise destes picos de difração, as amostras do aço M2 com filmes de AlN, depositados conforme os parâmetros de processo especificados na Tabela 3.2, apresentam os picos relativos aos planos cristalinos AlN(002) e AlN(201), indicando a nucleação e crescimento de cristais de AlN em duas direções cristalinas preferenciais.

A Figura 4.39 apresenta os difratogramas de raios X dos substratos do aço D6 e dos filmes funcionais de AlN depositados sobre o aço D6 nas Condições 2 a 4.

Os difratogramas de raios X dos substratos do aço D6 comprovam a presença da fase ferrita (ferro α). Para as amostras com os filmes depositados, além das fases presentes no substrato de aço, os difratogramas de raios X apresentam também a presença de AlN. Como pode ser observado, as amostras do aço D6 com filmes de AlN depositados conforme as condições especificadas na Tabela 3.2 apresentam o pico AlN(002), indicando a nucleação e crescimento de cristais de AlN em uma direção cristalina

preferencial. No entanto, para os filmes de AlN depositados na Condição 4 (sem argônio no plasma), verifica-se a formação do pico AlN(101). Este fato evidencia que, com a ausência do gás de argônio no plasma, durante a formação do filme funcional de AlN, há tendência de crescimento preferencial de outros planos. Como não há mais argônio chegando no alvo de alumínio, este por sua vez inicia um processo de saturação formando compostos de AlN em sua superfície, antes mesmo de serem lançados para a superfície do substrato.

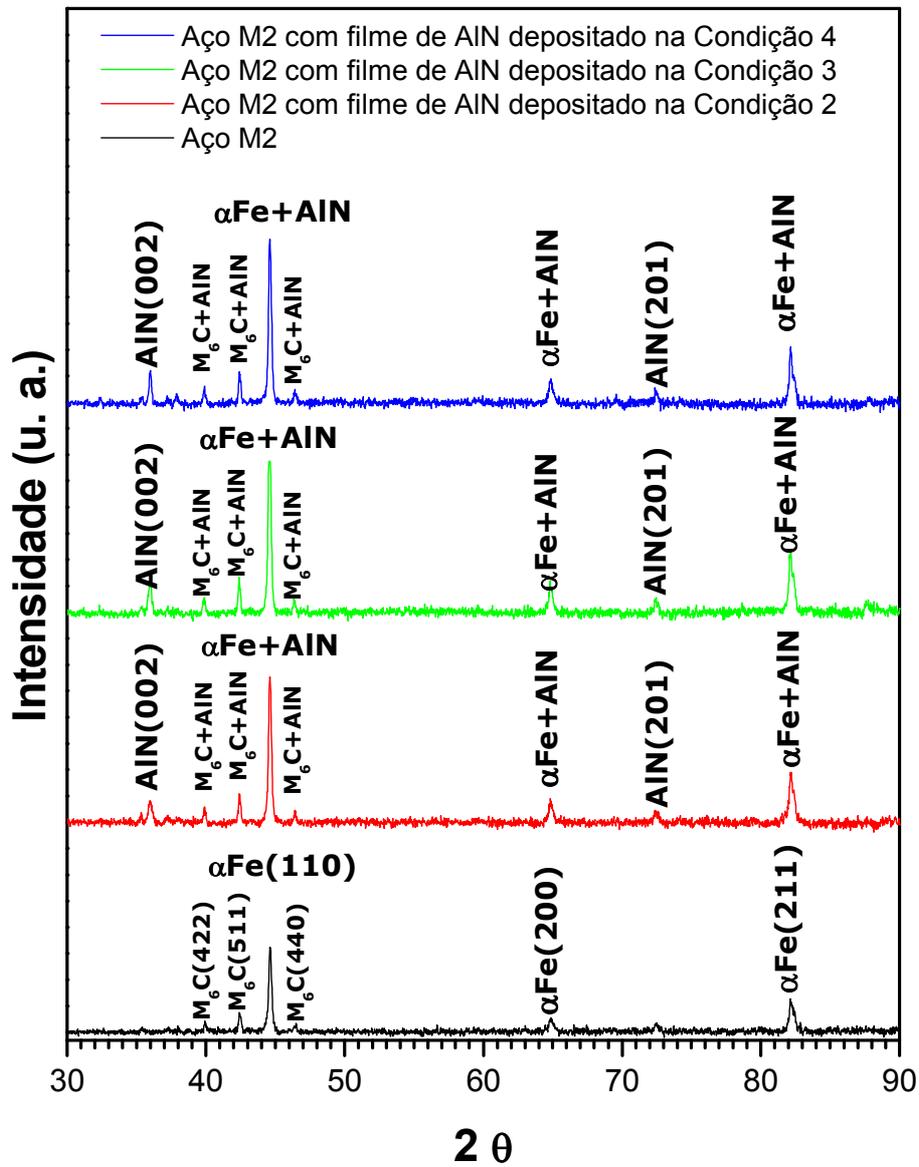


FIGURA 4.38. Difratomogramas de raios X dos filmes de AlN depositados no aço M2 nas condições 2 a 4 e do substrato de aço M2.

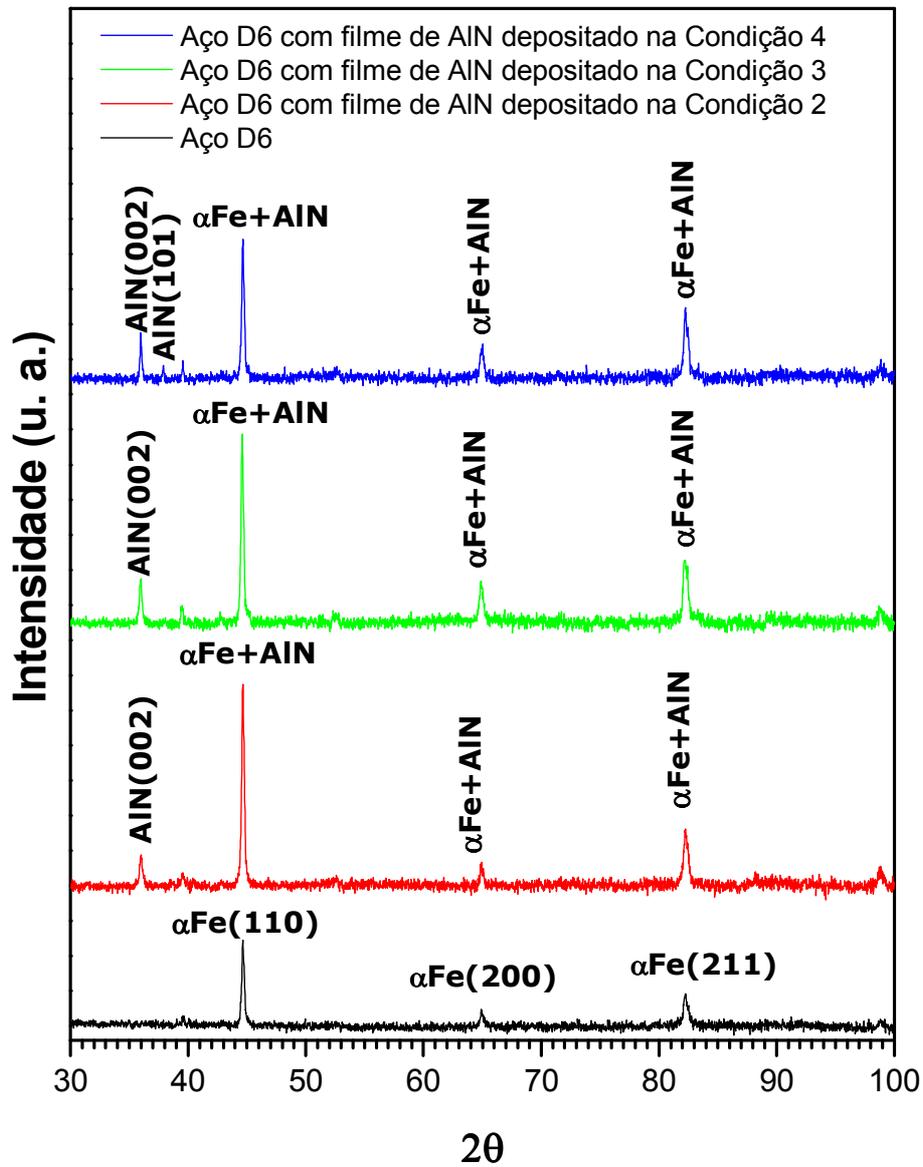


FIGURA 4.39. Curvas de difração de raios X do substrato do aço D6 e dos filmes de AlN depositados no aço D6 nas Condições 2 a 4.

4.2.3.2. Caracterização dos Filmes Funcionais por MEV e EDX

4.2.3.2.1. Filmes Funcionais de Nitreto de Titânio

Os filmes de nitreto de titânio depositados nos substratos de aço M2, utilizando a seqüência da concentração dos gases de argônio e de nitrogênio no plasma, na Condição 1, conforme as condições especificadas na Tabela 3.2 (temperatura de 177°C, tempo de deposição de 1h e espessura estimada (Item 3.2.3.2) de 250 nm), apresentam uma superfície com muitos riscos e poros, com distribuição homogênea de tamanho de poros (Figuras 4.40a, b, e c).

Os grãos mais claros e os pontos pretos, conforme análises por EDX já apresentadas no Item 4.1.1, são compostos por uma quantidade maior de molibdênio, tungstênio e vanádio do que a matriz (região mais escura). Estes elementos químicos são componentes normais do aço rápido M2 (conforme Itens 3.1 e 4.1.2) e, como o filme é muito fino, estes grãos podem ser observados por MEV. A curva espectral obtida por EDX para esta superfície está apresentada na Figura 4.40d, comprovando a presença dos elementos químicos componentes do filme e do substrato.

Os filmes de nitreto de titânio depositados nos substratos de aço D6, utilizando a seqüência da concentração dos gases de argônio e de nitrogênio no plasma, na Condição 1, conforme as condições especificadas na Tabela 3.2 (temperatura de 177°C, tempo de deposição de 1h e espessura estimada (Item 3.2.3.2) de 250 nm), apresentam uma superfície com riscos pouco profundos e poros (Figura 4.41a, b, e c). No entanto, verifica-se também a presença de algumas regiões mais escuras na superfície do filme com distribuição heterogênea de tamanhos.

As análises por EDX comprovam que estas regiões mais escuras possuem maior concentração de cromo, conforme já discutido no Item 4.1.1. O espectro obtido por EDX para esta superfície está apresentado na Figura 4.41d, evidenciando a presença dos elementos químicos componentes do filme e do substrato.

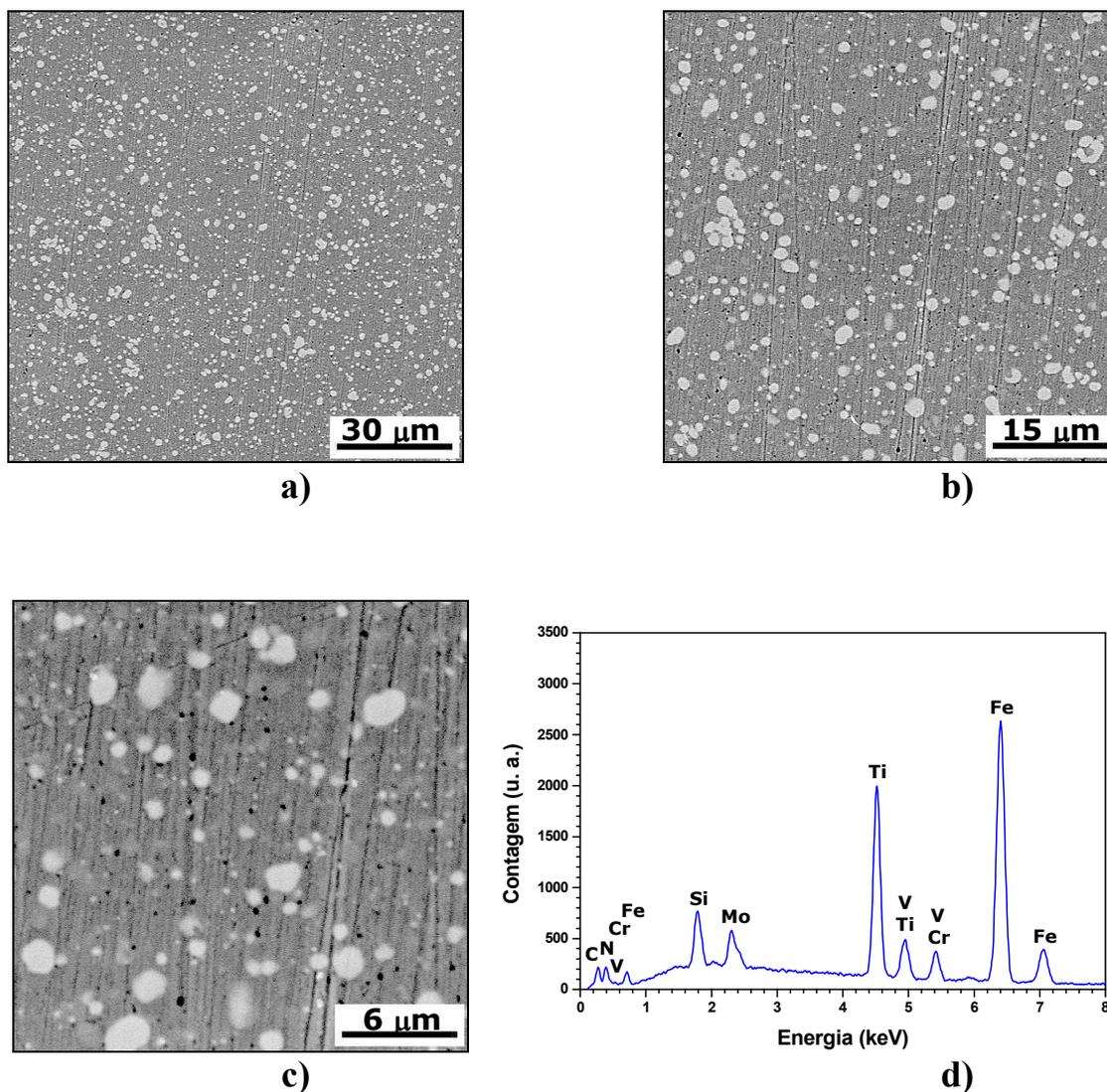


FIGURA 4.40. Fotomicrografias obtidas em MEV para o filme funcional de TiN depositado sobre a superfície do aço M2 na Condição 1 (Tabela 3.2), a) 1000x, b) 2000x e c) 5000x e d) curva espectral obtida por EDX da superfície deste filme.

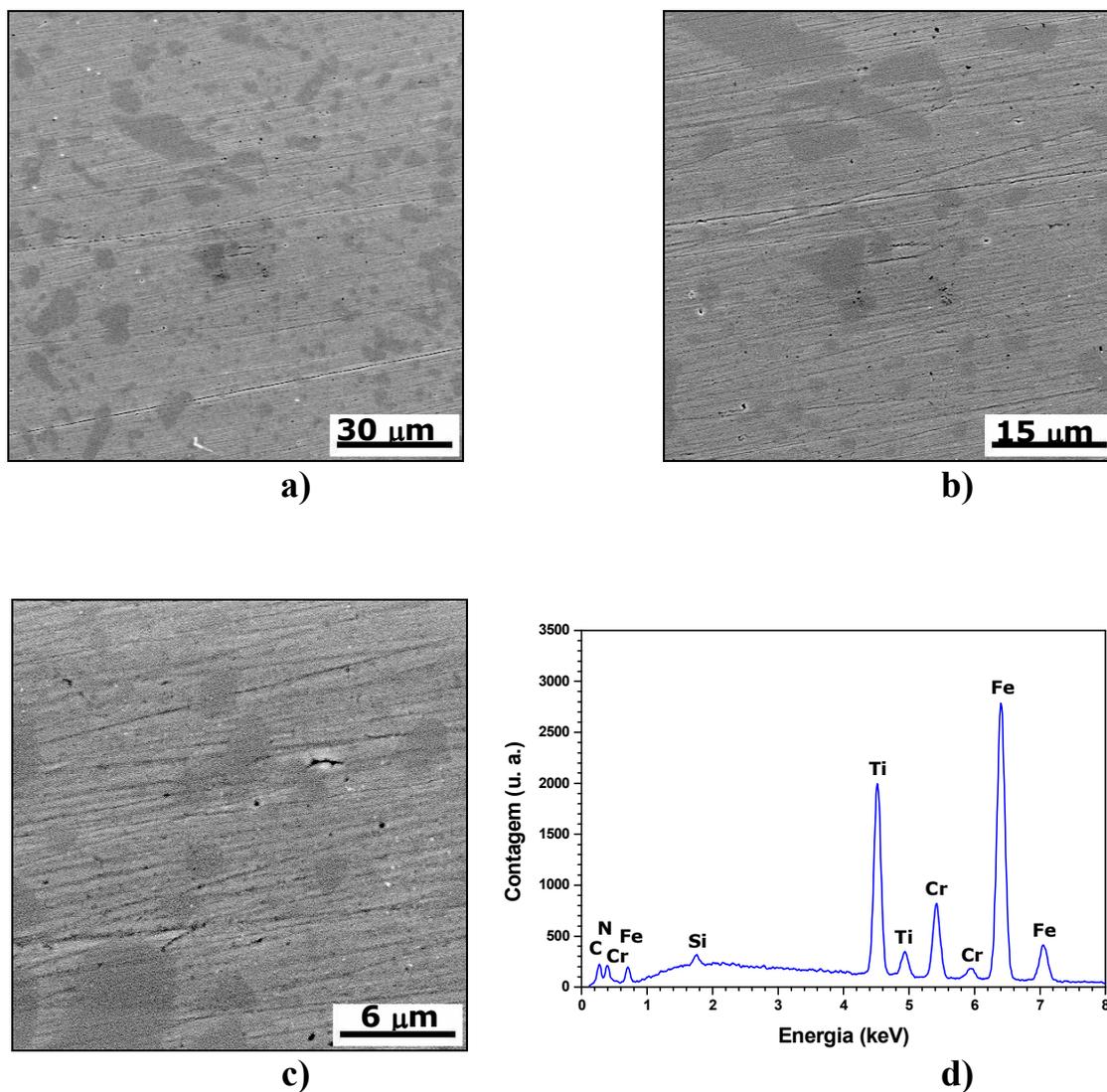


FIGURA 4.41. Fotomicrografias obtidas em MEV para o filme funcional de TiN depositado, na Condição 1 (Tabela 3.2), sobre a superfície do aço D6 a) 1000x, b) 2000x e c) 5000x e d) espectro por EDX da superfície deste filme.

4.2.3.2.2. Filmes Funcionais de Nitreto de Alumínio

Os filmes de nitreto de alumínio depositados nos substratos do aço M2, na Condição 2 (temperatura de 114°C, tempo de deposição de 1h e espessura estimada (Item 3.2.3.2)

de 250 nm) conforme as condições especificadas na Tabela 3.2, apresentam poros pequenos, defeitos em forma de riscos e uma distribuição bastante homogênea de grãos, porém com tamanhos diferentes (Figuras 4.42a, b, e c).

Curvas espectrais obtidas por EDX para esta superfície estão apresentadas na Figura 4.42d, comprovando a presença dos elementos químicos componentes do filme e do substrato.

Os filmes de nitreto de alumínio depositados nos substratos do aço D6, na Condição 2 (temperatura de 114°C, tempo de deposição de 1h e espessura estimada de 250 nm) conforme as condições especificadas na Tabela 3.2, apresentam a superfície de filme mais homogênea (Figura 4.43a, b, e c), quando comparada ao filme depositado no aço M2. No entanto, algumas regiões apresentam defeitos em forma de riscos, com até cerca de 20 µm de comprimento e alguns poros com formas variadas. No entanto, evidencia menor quantidade de riscos menores (Figura 4.43c), quando comparado com a superfície do filme depositado no substrato do aço M2, que também apresenta formação de riscos. A formação destes riscos pode estar associada à crescente concentração do gás de argônio na câmara que, por um processo de *sputtering*, acabam provocando a formação destes defeitos na superfície dos substratos.

A análise por EDX para esta superfície está apresentada na Figura 4.43d, comprovando a presença dos elementos químicos componentes do filme e do substrato.

Os filmes de nitreto de alumínio depositados nos substratos de aço M2, invertendo a seqüência da quantidade dos gases de argônio e de nitrogênio no plasma conforme a Condição 3 da Tabela 3.2 (temperatura de 114°C, tempo de deposição de 1h e espessura estimada de 250 nm), apresenta uma superfície muito semelhante àquela obtida usando a Condição 2, porém com menor quantidade de poros (Figura 4.44a, b, e c).

A curva espectral obtida por EDX para esta superfície, evidenciando a presença dos elementos químicos componentes do filme e do substrato, está apresentada na Figura 4.44d.

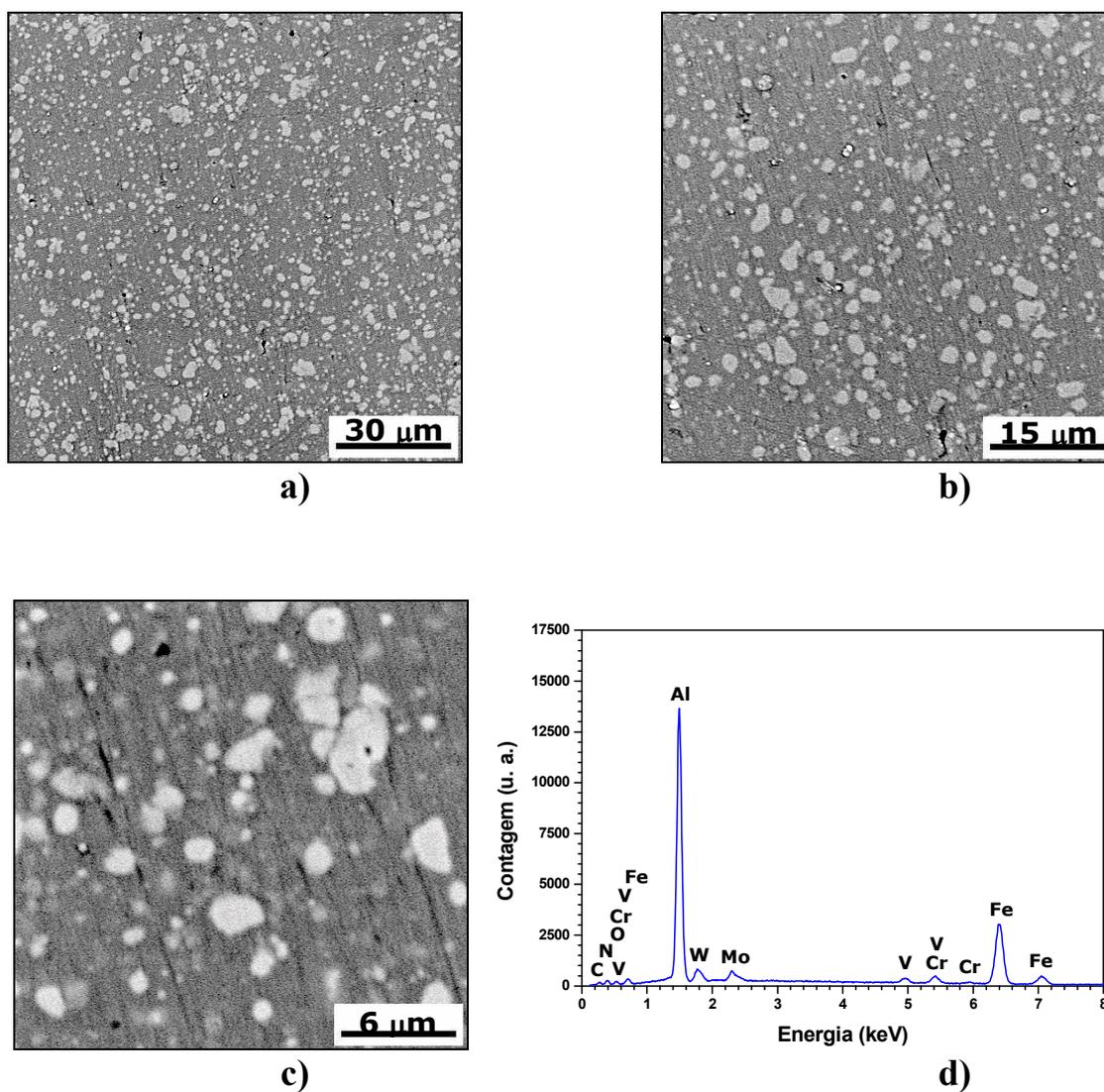


FIGURA 4.42. Fotomicrografias obtidas em MEV do filme funcional de AlN depositado sobre a superfície do aço M2 na Condição 2 (Tabela 3.2): a) 1000x, b) 2000x e c) 5000x e d) curva espectral obtida por EDX da superfície deste filme.

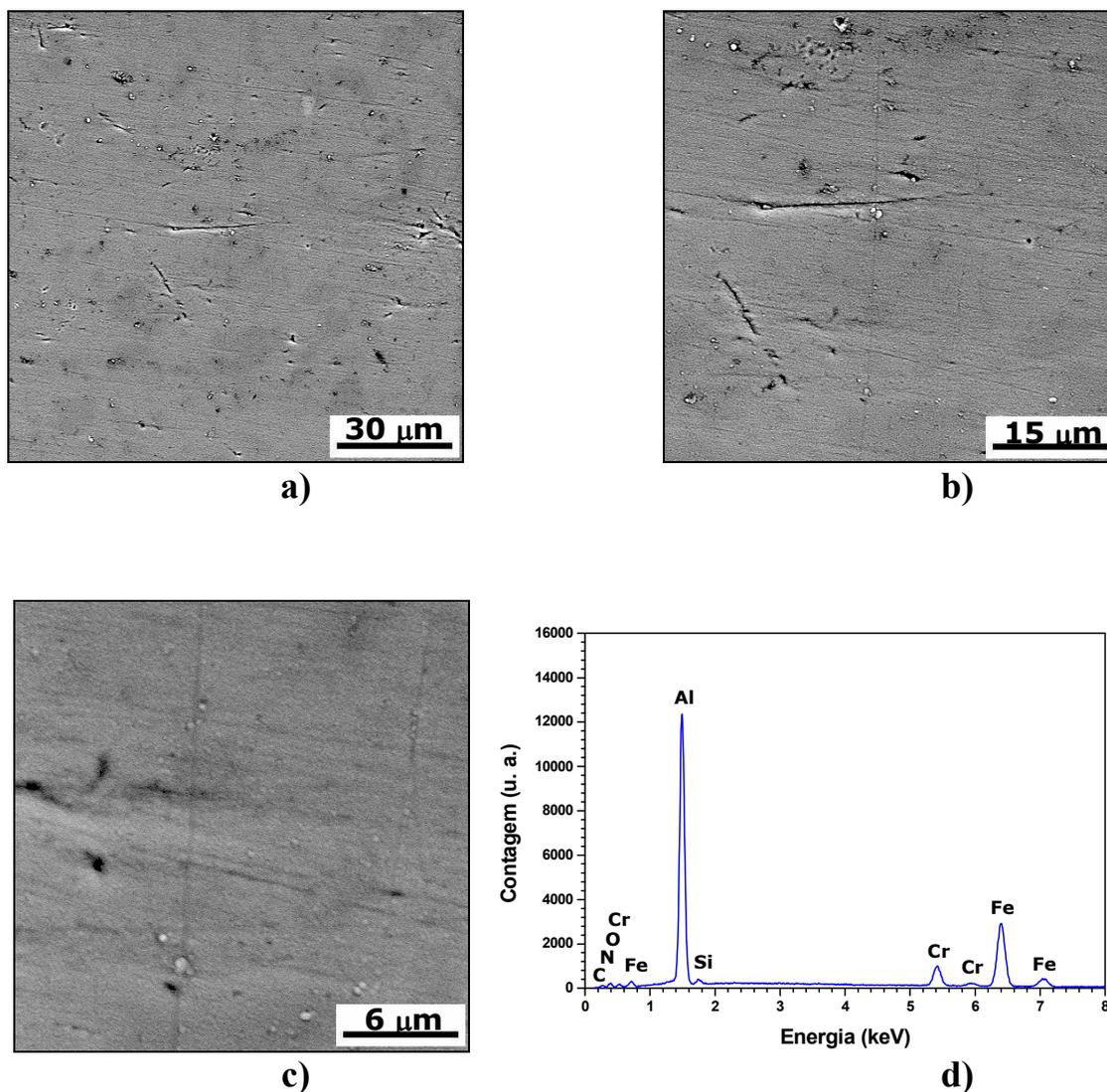


FIGURA 4.43. Fotomicrografias obtidas por MEV da superfície do filme de AlN depositado, na Condição 2 (Tabela 3.2), sobre o aço D6: a) 1000x, b) 2000x e c) 5000x e d) curva espectral da superfície deste filme obtida por EDX.

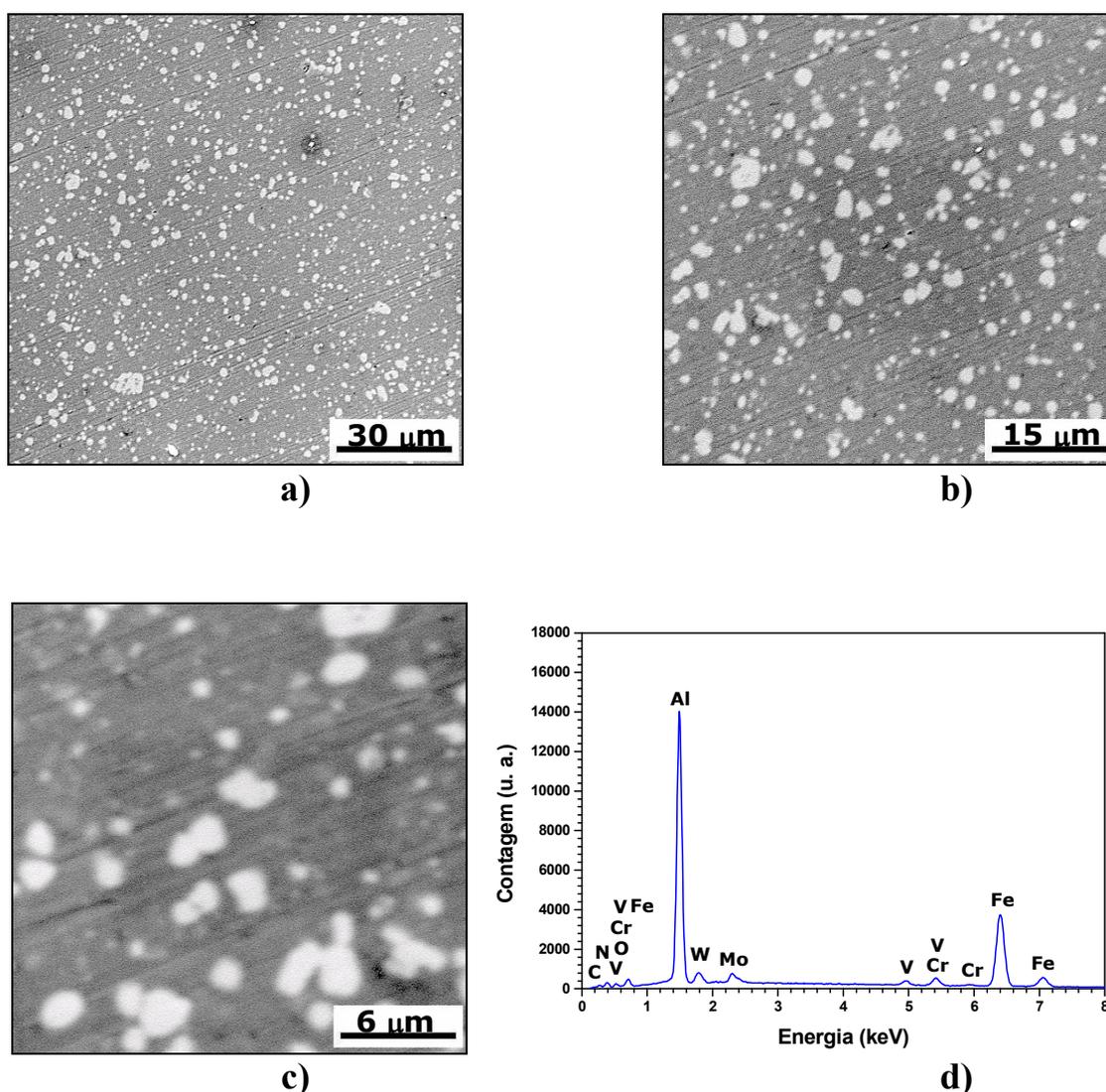


FIGURA 4.44. Fotomicrografias obtidas em MEV para o filme funcional de AlN depositado sobre a superfície do aço M2 na Condição 3 (Tabela 3.2): a) 1000x, b) 2000x e c) 5000x e d) espectro da superfície deste filme obtida por EDX.

Os filmes de nitreto de alumínio depositados nos substratos de aço D6, também invertendo a seqüência de concentração dos gases de argônio e de nitrogênio no plasma conforme a Condição 3 da Tabela 3.2 (temperatura de 114°C, tempo de deposição de 1h e espessura estimada de 250 nm), apresenta defeitos em forma de riscos (Figuras 4.45a, b, e c). No entanto, a superfície do filme apresenta algumas regiões mais escuras com

larga distribuição de tamanhos e formas heterogêneas sobre a matriz do filme. As análises por EDX comprovaram que estas regiões possuem a mesma composição do sistema filme/substrato mas com maior concentração de cromo (conforme Item 4.1.1). A curva espectral obtida por EDX para esta superfície está apresentada na Figura 4.45d, comprovando a presença dos elementos químicos componentes do filme e do substrato.

Com a mudança da condição 2 para 3, aumentando a quantidade de nitrogênio no plasma, verifica-se uma pequena diminuição na quantidade de poros e dos defeitos em forma de riscos mais profundos. Isto pode estar associado à decrescente concentração de gás de argônio dentro da câmara, na medida em que o gás de nitrogênio cresce. Isto acaba diminuindo a possibilidade dos íons de argônio em provocar defeitos sobre a superfície do substrato por *sputtering*.

Os filmes de nitreto de alumínio depositados nos substratos do aço M2, mantendo a última seqüência utilizada de concentração do gás de nitrogênio, mas sem a utilização do gás de argônio no plasma, conforme a Condição 4 da Tabela 3.2 (temperatura de 135°C, tempo de deposição de 1h e espessura estimada de 250 nm), apresentam poucos poros pequenos, defeitos em forma de riscos pouco profundos e uma distribuição pouco homogênea de tamanho de grãos (Figuras 4.46a, b, e c). A presença dos elementos químicos componentes do filme e do substrato, comprovada pela curva espectral obtida por EDX para esta superfície, está apresentada na Figura 4.46d.

A deposição dos filmes de nitreto de alumínio nos substratos do aço D6, mantendo a última seqüência utilizada de concentração do gás de nitrogênio, porém sem a utilização do gás argônio no plasma, conforme a Condição 4 da Tabela 3.2 (temperatura de 135°C, tempo de deposição de 1h e espessura estimada de 250 nm), apresentam defeitos em forma de riscos pouco profundos e uma distribuição pouco homogênea de tamanho de grãos (Figura 4.47a, b, e c). No entanto, as fotomicrografias apresentam a presença de algumas regiões mais escuras na superfície do filme com distribuição heterogênea de tamanhos e de formas, semelhantes às apresentadas nos filmes depositados na Condição 3 nos aços D6 (Figura 4.45). As análises por EDX também apresentam maior

concentração de cromo nestas regiões, conforme discutido no Item 4.1.1. A curva espectral obtida por EDX para esta superfície está apresentada na Figura 4.47d, evidenciando a presença dos elementos químicos componentes do filme e do substrato.

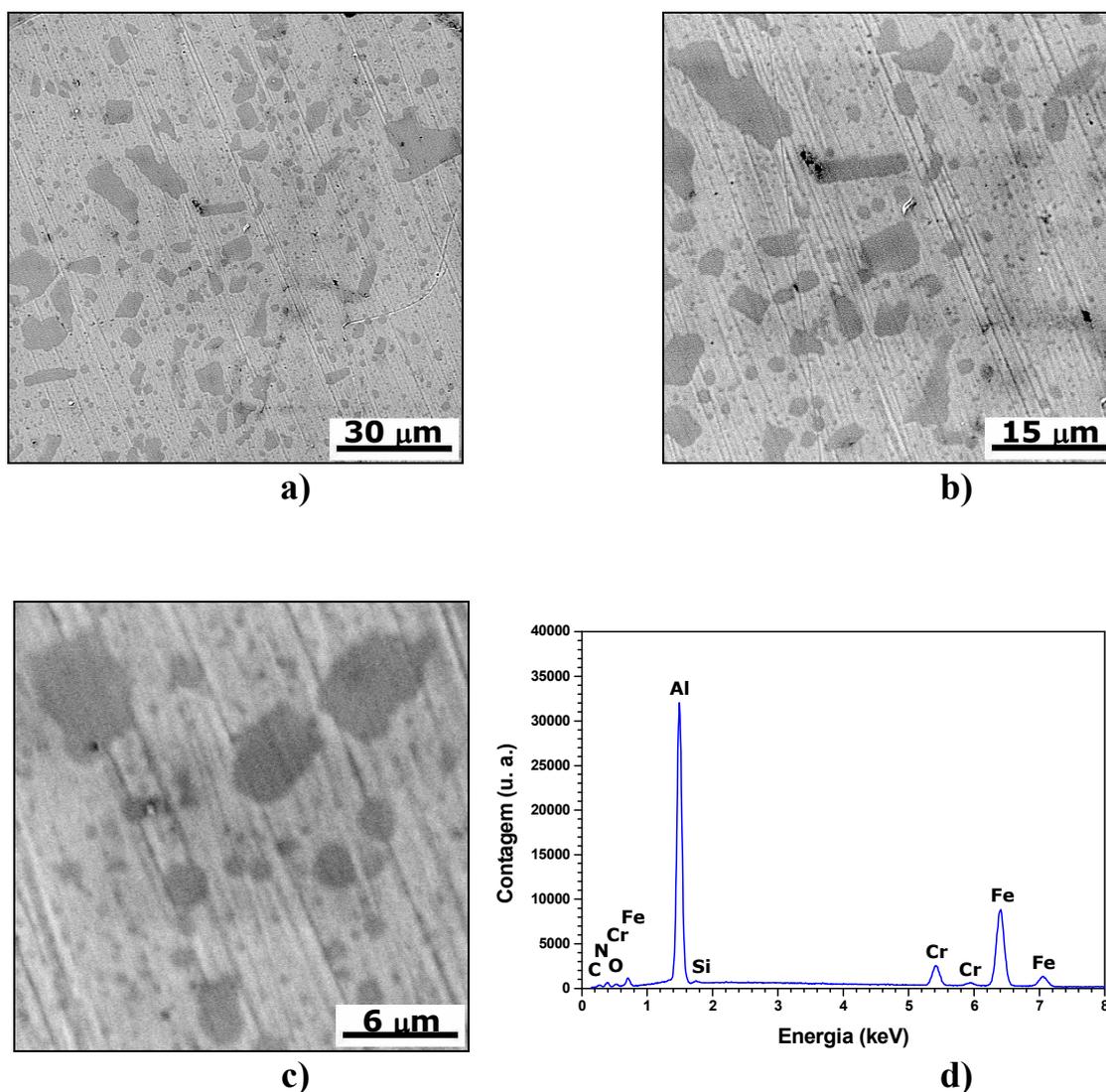


FIGURA 4.45. Fotomicrografias obtidas em MEV para o filme funcional de AlN depositado, na Condição 3 (Tabela 3.2), sobre a superfície do aço D6: a) 1000x, b) 2000x e c) 5000x e d) curva espectral por EDX da superfície deste filme.

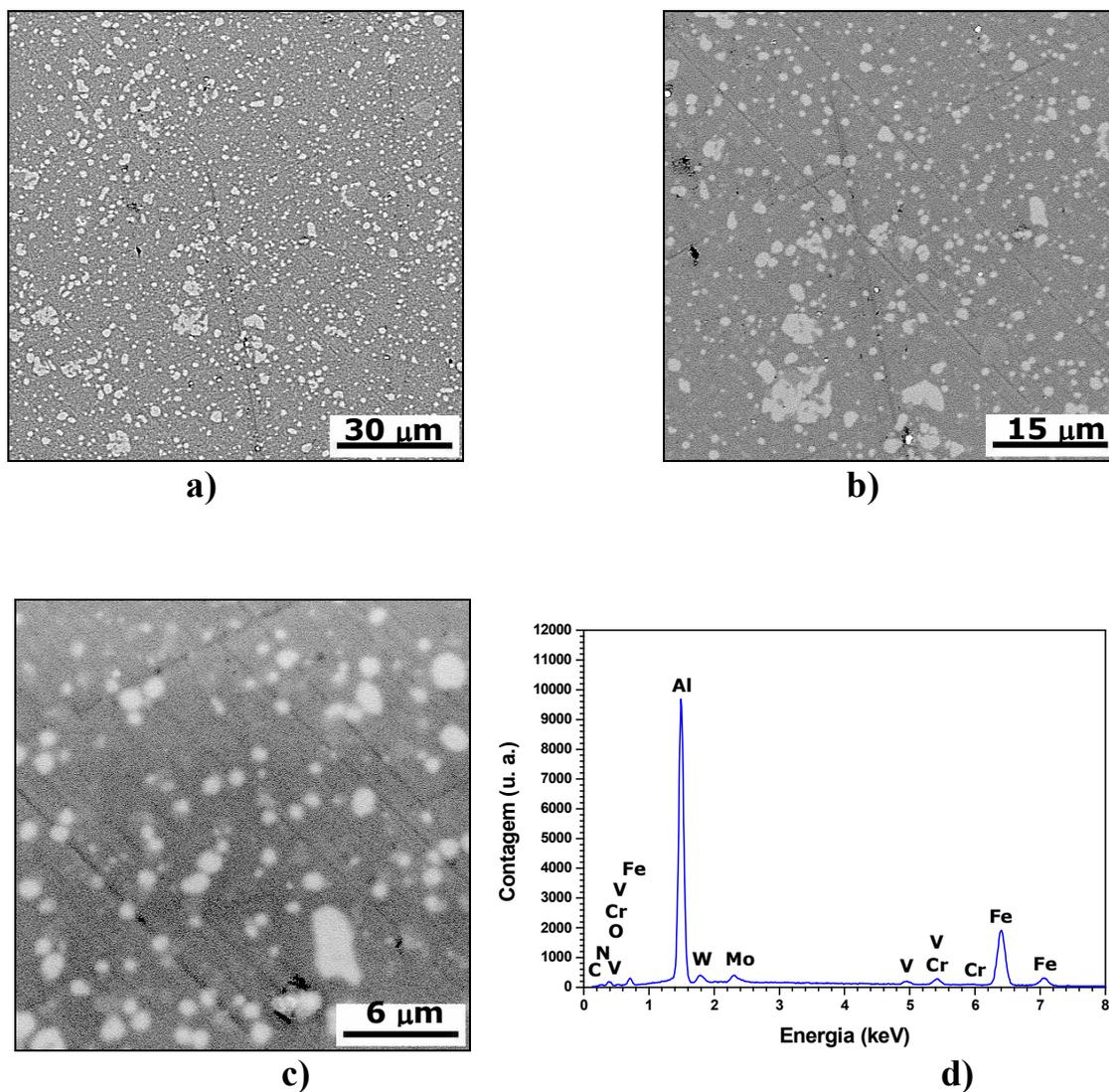


FIGURA 4.46. Fotomicrografias obtidas em MEV da superfície do filme funcional de AlN depositado sobre substrato do aço M2 na Condição 4 (Tabela 3.2): a) 1000x, b) 2000x e c) 5000x e d) curva espectral da superfície deste filme obtida por EDX.

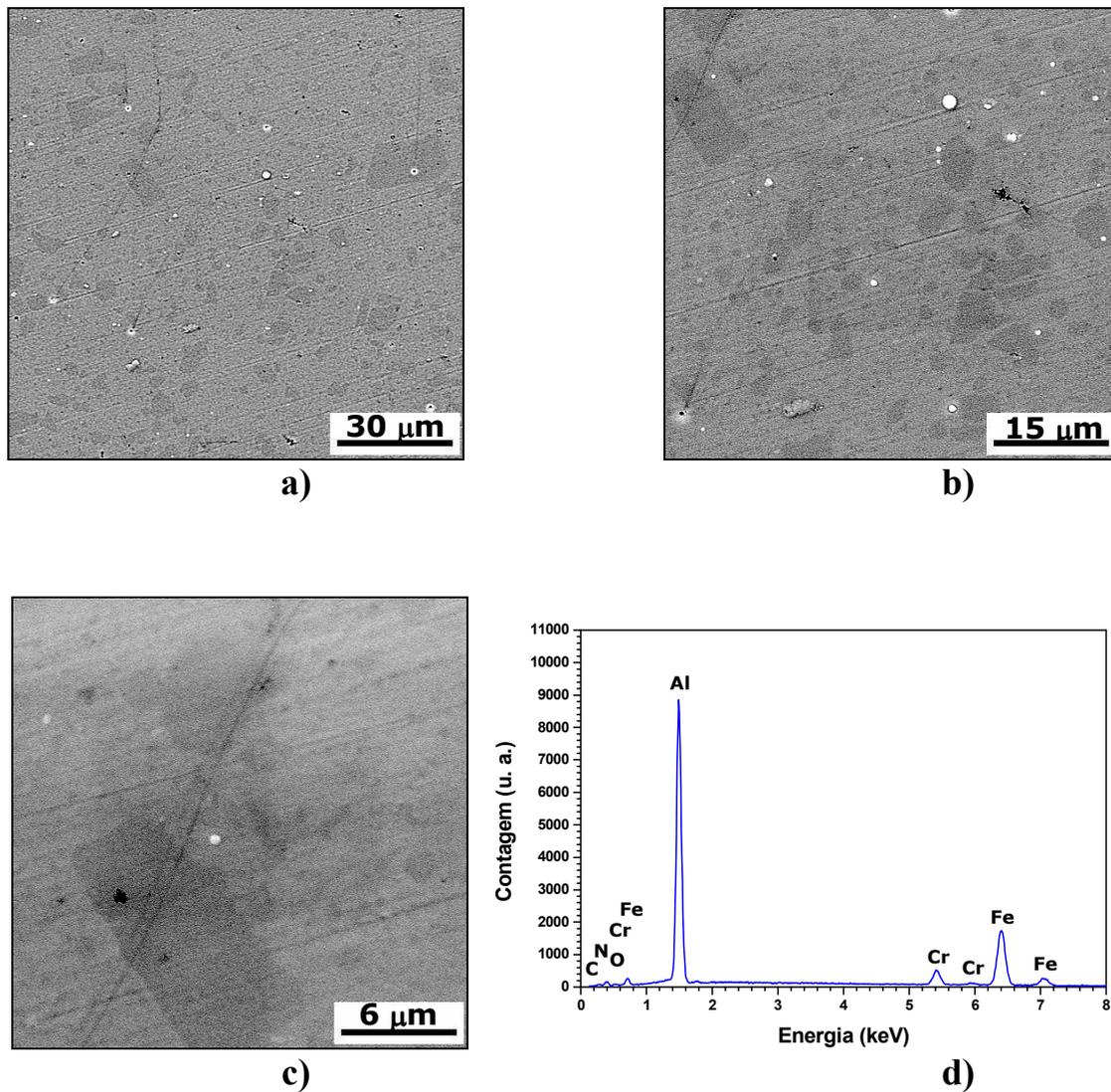


FIGURA 4.47. Fotomicrografias obtidas em MEV da superfície do filme funcional de AlN depositado, na Condição 4 (Tabela 3.2), sobre o substrato de aço D6: a) 1000x, b) 2000x e c) 5000x e d) curva espectral por EDX da superfície deste filme.

As observações topográficas posteriores das superfícies dos filmes funcionais de AlN depositados nas superfícies dos aços M2 e D6 (Condições 3 e 4 - Tabela 3.2), empregando a técnica MEV, evidenciam o descolamento do filme em regiões definidas, como pode ser observado na Figura 4.48. Os filmes depositados nas condições 3 e 4

apresentam topografia semelhante. O filme funcional de AlN depositado na Condição 2 descolou-se totalmente das superfícies dos aços. Para explicar este descolamento, foram realizadas análises por XPS, e que são apresentadas no próximo Item.

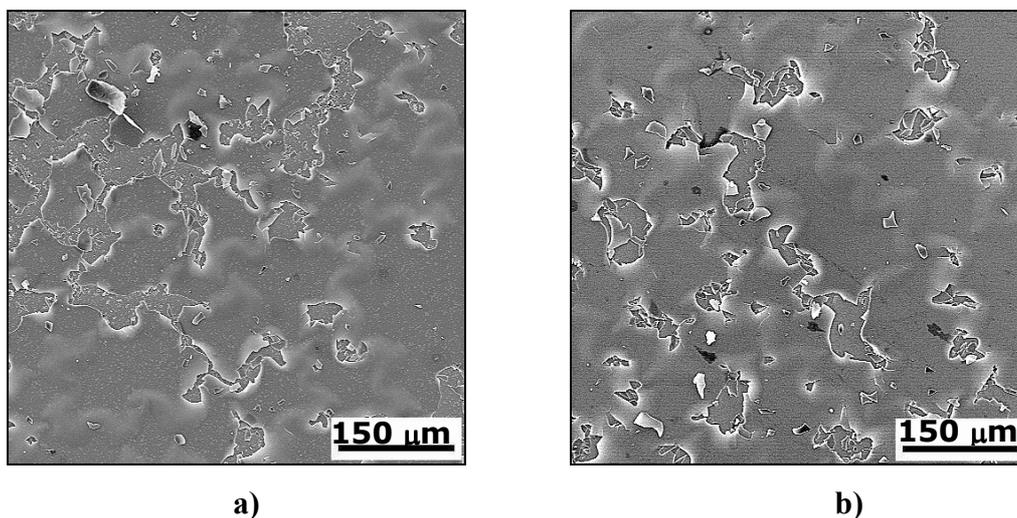


FIGURA 4.48. Fotomicrografias obtidas em MEV apresentando descolamento do filme funcional de AlN depositado nas Condições 2 e 3 (Tabela 3.2) 200x: a) em aço M2 e b) em aço D6.

4.2.3.3. Caracterização dos Filmes Funcionais de TiN e AlN por XPS

4.2.3.3.1. Filmes Funcionais de Nitreto de Titânio

O espectro Ti 2p para as amostras, com filmes de TiN depositadas sobre aços M2 e D6 (Condição 1), pode ser decomposto em três componentes: o pico Ti 2p_{3/2} com menor energia de ligação corresponde ao TiN, o de energia intermediária, ao Ti₂O₃, e o de maior energia, ao TiO₂ (Figuras 4.49 e 4.50).

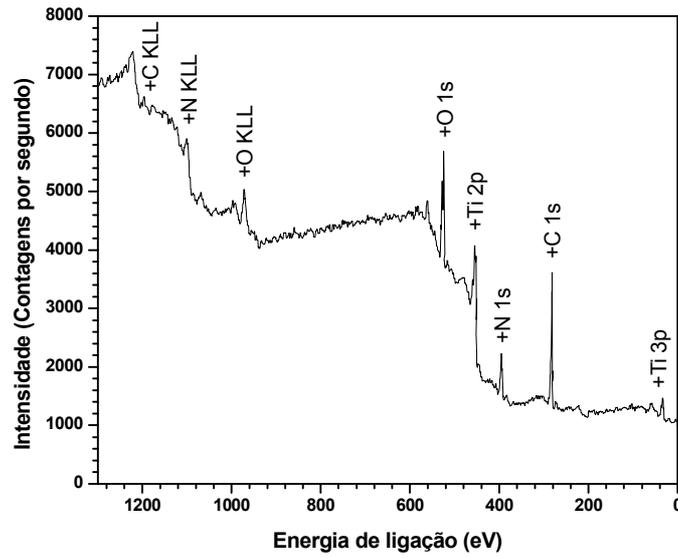


FIGURA 4.49. Curva espectral obtido por XPS da amostra de aço M2 com filme de TiN depositados na Condição 1 (Tabela 3.2).

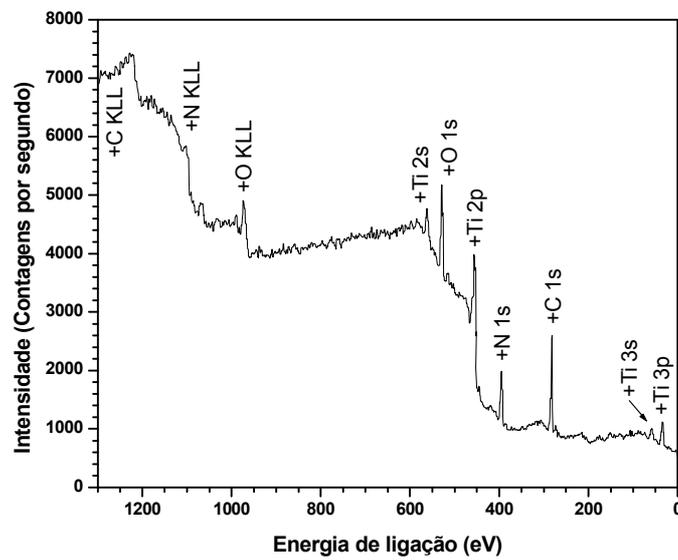


FIGURA 4.50. Espectro obtido por XPS da amostra de aço D6 com filme de TiN depositados na Condição 1 (Tabela 3.2).

4.2.3.3.2. Filmes Funcionais de Nitreto de Alumínio

Todos os filmes de AlN depositados em aços M2 e D6 na Condição 2, descolaram-se totalmente. Portanto, não se foi possível analisar suas superfícies por XPS.

Nas amostras com filmes funcionais de AlN depositados em aços M2 e D6 (Condição 3 da Tabela 3.2) foi detetada a presença de ferro na superfície, indicando que os filmes de nitreto de alumínio não recobriram completamente os substratos nestes dois casos. Isto é resultado do descolamento deste filme das superfícies dos substratos utilizados. O espectro de Fe 2p, referente à interface entre o aço M2 (Figura 4.51) e o filme, corresponde a Fe₂O₃, enquanto que, para a interface entre o aço D6 e o filme (Figura 4.52), o pico Fe 2p_{3/2} foi decomposto em três componentes: o de menor energia de ligação corresponde a ferro metálico, o de energia intermediária, a FeO, e o de maior energia, a Fe₂O₃. A presença destes dois últimos compostos deve-se ao equipamento utilizado neste trabalho (*magnetron sputtering*), não possuir um bom vácuo e de um sistema de limpeza para os substratos por *sputtering* (Item 3.2.3.2). A formação destes compostos nas superfícies dos substratos, pode ter sido a principal causa do descolamento dos filmes funcionais de AlN. Outro fato é a grande avidez do alumínio por oxigênio, que também pode ter contribuído para o descolamento destes filmes funcionais de AlN.

O espectro Al 2p comprova a presença de dois componentes para a amostra com filme de AlN depositado em aço D6 (Condição 3) e apenas um componente para as amostras com filme de AlN depositado em aço M2 (Condição 3) e com filme de AlN depositado em M2 e D6 (Condição 4) (Figuras 4.51 a 4.54). O AlN apresenta o pico Al 2p em 74,4 eV, que corresponde à energia do Al₂O₃^[108]. O pico para Al puro aparece em 72,9 eV. O componente com energia em 71,4 eV para a amostra com filme de AlN em D6 (Condição 3) pode estar associado a um carbeto de alumínio (que pode ou não ser um composto quimicamente estequiométrico). Corroborando estas afirmações, para a mesma amostra, há um componente de carbono em 283,7 eV, que corresponde a carbeto metálico.

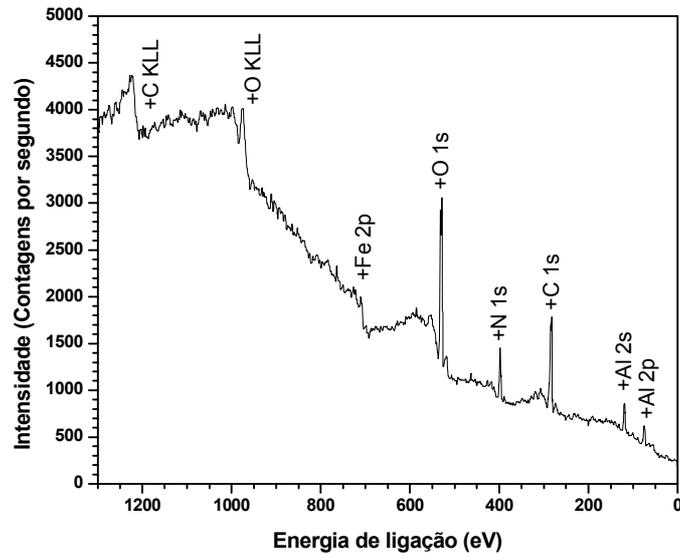


FIGURA 4.51. Espectro da amostra de aço M2 com filme de AlN depositado na Condição 3 (Tabela 3.2), obtido por XPS.

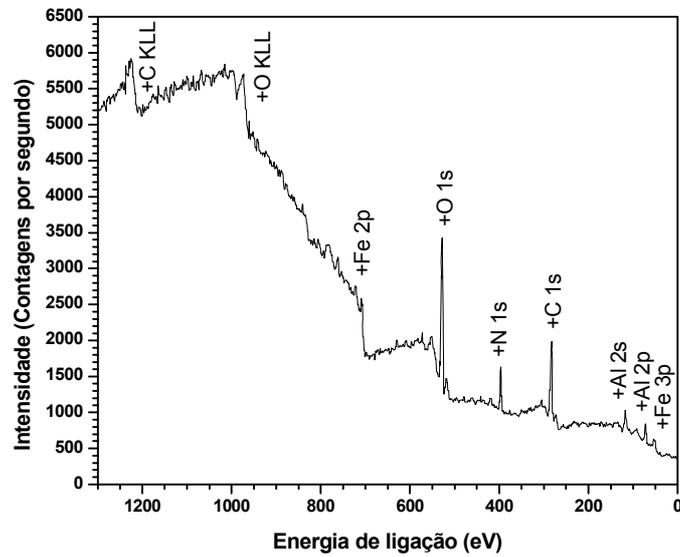


FIGURA 4.52. Espectro obtido por XPS da amostra de aço D6 com filme de AlN depositados na Condição 3 (Tabela 3.2).

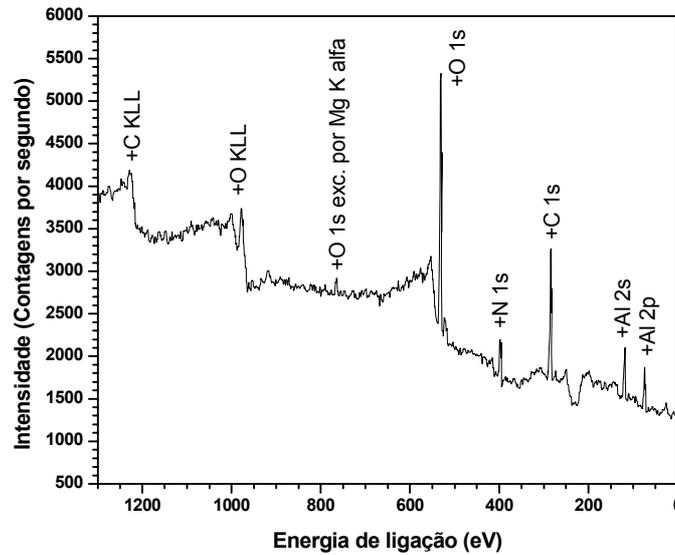


FIGURA 4.53. Espectro da amostra de aço M2, obtido por XPS, com filme de AlN depositados na Condição 4 (Tabela 3.2).

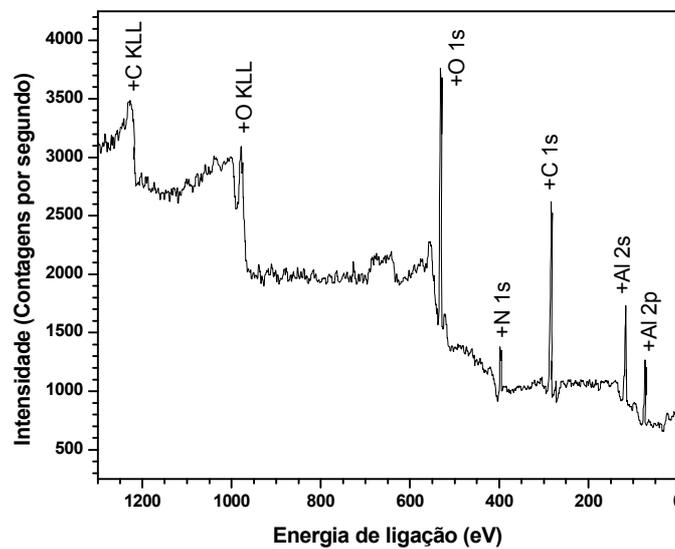


FIGURA 4.54. Curva espectral por XPS da amostra de aço D6 com filme de AlN depositados na Condição 4 (Tabela 3.2).

As energias de ligação dos principais picos fotoelétricos estão apresentadas na Tabela 4.8. O valor entre parênteses representa a porcentagem do componente no pico.

TABELA 4.8. Energias de ligação (em eV) dos espectros de XPS.

| Amostra | Energias de ligação (eV) | | | | | |
|---------------------|---|---|---|---|--------------------------|---|
| | C 1s | O 1s | N 1s | Ti 2p _{3/2} | Al 2p | Fe 2p _{3/2} |
| TiN em M2 (Cond. 1) | 282,6 (10%) 284,8 (68%) 286,6 (16%) 288,5 (6%) | 529,8 (49%) 531,6 (36%) 533,3 (15%) | 396,7 (70%) 399,1 (19%) 400,6 (11%) | 455,3 (31%) 456,9 (27%) 458,4 (42%) | — | — |
| TiN em D6 (Cond. 1) | 284,8 (89%) 286,9 (11%) | 529,8 (47%) 531,5 (36%) 533,3 (17%) | 396,7 (79%) 399,2 (21%) | 455,3 (28%) 456,8 (25%) 458,4 (47%) | — | — |
| AlN em M2 (Cond. 3) | 284,8 (32%) 286,1 (51%) 288,1 (12%) 289,8 (5%) | 529,6 (13%) 531,2 (32%) 533,0 (54%) | 398,2 (47%) 399,9 (53%) | — | 75,3 | 710,1 |
| AlN em D6 (Cond. 3) | 283,7 (4%) 284,8 (59%) 286,2 (20%) 287,9 (10%) 289,1 (7%) | 529,2 (19%) 530,9 (38%) 532,6 (34%) 534,0 (9%) | 397,9 (40%) 399,7 (60%) | — | 71,4 (12%) 75,1 (88%) | 706,1 (15%) 708,6 (33%) 710,2 (52%) |
| AlN em M2 (cond. 4) | 284,8 (76%) 286,2 (12%) 288,6 (12%) | 530,5 (23%) 531,9 (77%) | 396,8 (80%) 399,4 (20%) | — | 73,9 | — |
| AlN em D6 (Cond. 4) | 284,8 (66%) 286,4 (10%) 288,1 (11%) 289,9 (13%) | 530,1 (22%) 531,7 (69%) 533,0 (8%) | 396,7 (80%) 399,2 (20%) | — | 74,0 | — |

O espectro C 1s pode ser decomposto em vários componentes, variando de dois, para a amostra com filme de TiN em D6 (Condição 1), até cinco para a amostra com filme de AlN em D6 (Condição 3). O componente em exatamente 284,8 eV, usado como referência de energia, está associado a C-C e C-H de hidrocarbonetos adsorvidos na superfície. Segundo alguns autores^[109], C 1s em aproximadamente 286 eV corresponde ao C-OH, em aproximadamente 288 eV, ao C=O, e em aproximadamente 289 eV, ao ácido carboxílico. O componente químico com menor energia de ligação corresponde a um carbeto metálico. Neste caso, é possível a presença destes componentes químicos adsorvidos na superfície, devido não ter sido possível realizar-se uma limpeza adequada das superfícies dos substratos por *sputtering*, que ajudaria em muito na eliminação destes componentes químicos.

O espectro O 1s pode ser decomposto em dois (filme de AlN em M2 (Condição 4)), três [filme de AlN em M2 (Condição 3), AlN em D6 (Condição 4), TiN em M2 e D6 (Condição 1)] e quatro componentes químicos [AlN em D6 (Condição 3)]. Segundo os mesmos autores citados no parágrafo anterior^[109], o pico O 1s com energia de ligação na faixa de 531,1 a 531,8 eV corresponde a C=O ou carbonato, e na faixa de 532,3 a 533,3 eV, a C-OH. Os óxidos metálicos apresentam o pico O 1s a menores energias de ligação, exceto Al₂O₃, cujo pico está em aproximadamente 531 eV.

O espectro N 1s apresenta dois componentes químicos para quase todas as amostras, e três para a amostra com filme de TiN em M2 (Condição 1). O componente químico com menor energia de ligação corresponde ao nitreto metálico. O componente químico com maior energia de ligação pode estar associado a nitrogênio contendo oxigênio.

A composição das amostras, em porcentagem atômica, está apresentada na Tabela 4.9.

TABELA 4.9. Composição (% atômica) dos espectros de XPS.

| Amostra | Composição (% atômica) | | | | | |
|---------------------|------------------------|------|-------|-------|-------|------|
| | C | O | N | Ti | Al | Fe |
| TiN em M2 (Cond. 1) | 4,82 | 2,04 | 48,93 | 44,21 | — | — |
| TiN em D6 (Cond. 1) | 4,98 | 2,55 | 47,31 | 45,16 | — | — |
| AlN em M2 (Cond. 3) | 4,13 | 3,76 | 44,92 | — | 44,97 | 2,22 |
| AlN em D6 (Cond. 3) | 4,25 | 3,25 | 42,44 | — | 43,68 | 6,38 |
| AlN em M2 (Cond. 4) | 4,92 | 3,55 | 44,39 | — | 47,14 | — |
| AlN em D6 (Cond. 4) | 5,97 | 4,57 | 42,55 | — | 46,91 | — |

Segundo esta análise, o filme funcional de nitreto de titânio depositado em aço M2 obteve concentração de carbono, menor de oxigênio e grande concentração de titânio e nitrogênio, quando comparado ao mesmo filme depositado em aço D6.

Nos filmes funcionais de nitreto de alumínio, as concentrações são bem semelhantes, com exceção da concentração de oxigênio, que é um pouco mais alta, e de nitrogênio, que é mais baixa, nos filmes crescidos em aço D6 (Condição 4) e da concentração de alumínio que é mais alta nos filmes depositados em aço M2 (Condição 4). Os filmes de nitreto de alumínio são os que apresentam a maior quantidade em concentração de oxigênio. Isto pode estar associado à grande avidéz deste elemento com o oxigênio presente na câmara por falta de um melhor vácuo, e na superfície dos substratos, por falta de uma limpeza por *sputtering*. A concentração de carbono encontrado em todos os filmes é devido à possível contaminação destas amostras com a bomba difusora utilizada nesta deposição.

4.2.3.3.3. Conclusões Parciais dos Filmes Funcionais de AlN

TABELA 4.10. Características dos filmes funcionais de AlN depositados.

| Tipo de filme | Tipo de substrato | Condição de deposição | Temperatura (°C) | Aderência |
|---------------|-------------------|-----------------------|------------------|------------------------|
| AlN | M2 | 2 | 114 | péssima |
| | | 3 | 114 | regular ^(*) |
| | | 4 | 135 | regular ^(*) |
| | D6 | 2 | 114 | péssima |
| | | 3 | 114 | regular ^(*) |
| | | 4 | 135 | regular ^(*) |

^(*)Boa aderência somente por algumas semanas.

Os resultados obtidos pelos difratogramas de raios X não mostram influência do tipo de substrato na nucleação e crescimentos dos filmes funcionais de nitreto de alumínio. No entanto, a temperatura maior de deposição destes filmes, associada à ausência de argônio no plasma (Condição 4), em superfície do aço D6, apresenta a formação de uma nova direção preferencial de crescimento.

Imagens por MEV comprovam que as superfícies dos filmes funcionais de nitreto de alumínio depositados na Condição 3, apresentam menos defeitos do que os mesmos

filmes depositados na Condição 2. Isto está associado à menor presença do gás de argônio no plasma conforme as condições descritas na Tabela 3.2. Isto foi comprovado na deposição deste filme na Condição 4 (em que o plasma foi composto somente de nitrogênio) em que o filme apresentou ainda menos defeitos.

Observações posteriores em MEV mostraram o descolamento total de todos os filmes funcionais de nitreto de alumínio depositados.

Análises por XPS comprovam a formação de AlN, mas também de componentes químicos de energia intermediária de FeO e de maior energia de Fe₂O₃ e de Al₂O₃. A formação destes compostos nas superfícies dos substratos pode ter sido a principal causa do descolamento dos filmes funcionais de AlN. O vácuo baixo combinado com a grande avides de alumínio com oxigênio presente na câmara, apesar da presença de N₂, e na superfície dos substratos contribuíram para estas formações.

O descolamento total destes filmes, impossibilitou as suas análises por AFM, RBS e ensaios por flexão em 4 pontos do conjunto filme substrato.

Os resultados das análises por XPS mostraram que o carbono presente nos filmes funcionais de AlN não formou compostos químicos com os componentes químicos do filme e dos substratos utilizados neste trabalho. De acordo com os diagramas de Ellingham para formação de óxidos, carbetos e nitretos nestes sistemas (Figuras 4.55 e 4.56) a reação de formação de óxido de alumínio é a mais provável de ocorrer do ponto de vista termodinâmico. No entanto, os experimentos foram realizados em condições em que a pressão parcial de N₂ foi muito mais alta do que a de O₂, favorecendo assim a reação de formação de nitreto de alumínio^[137,138].

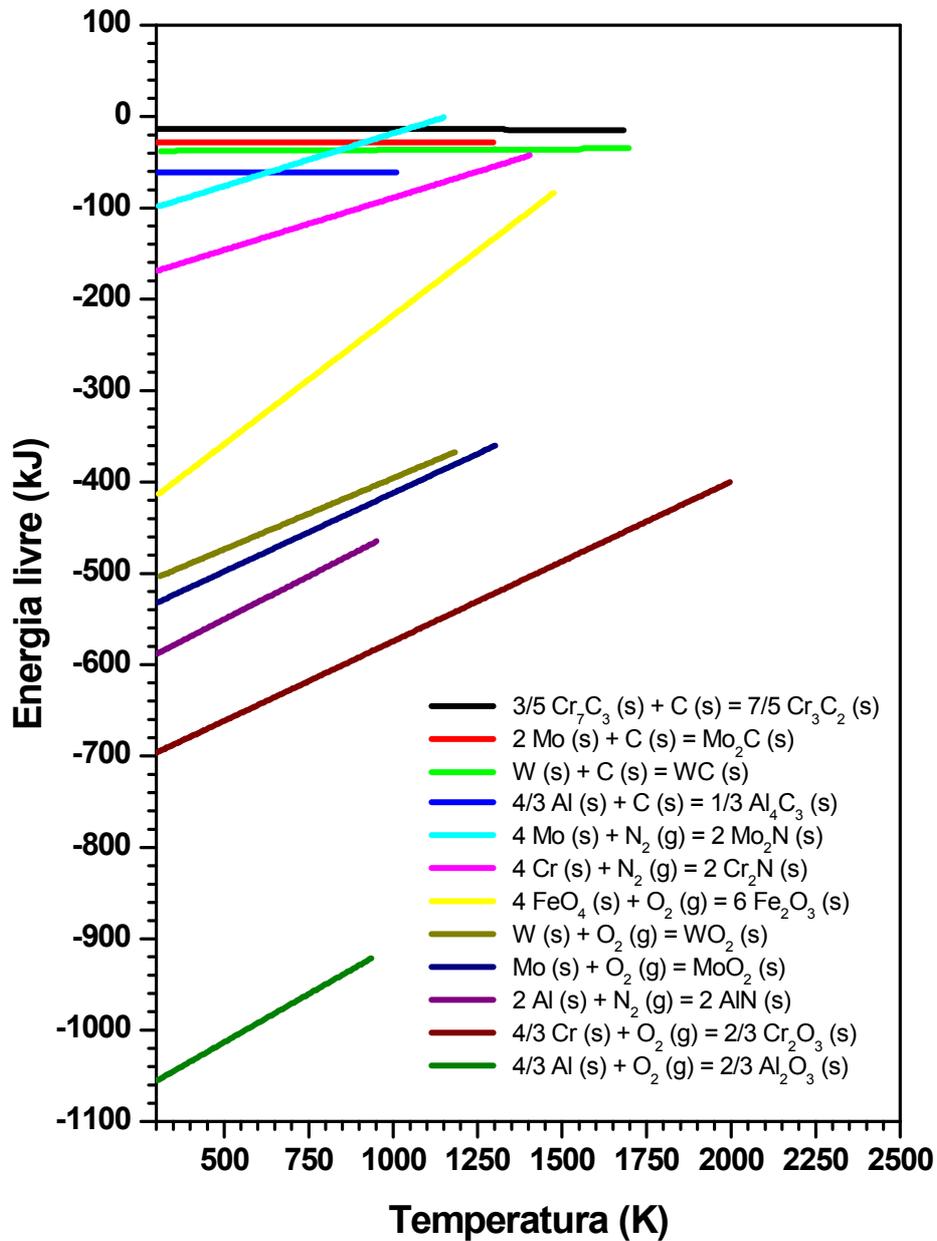


FIGURA 4.55. Diagrama de Ellingham para reações de formações de óxidos, nitretos e carbetos nos filmes de AlN depositados nas superfícies de substratos de aço rápido M2^[137].

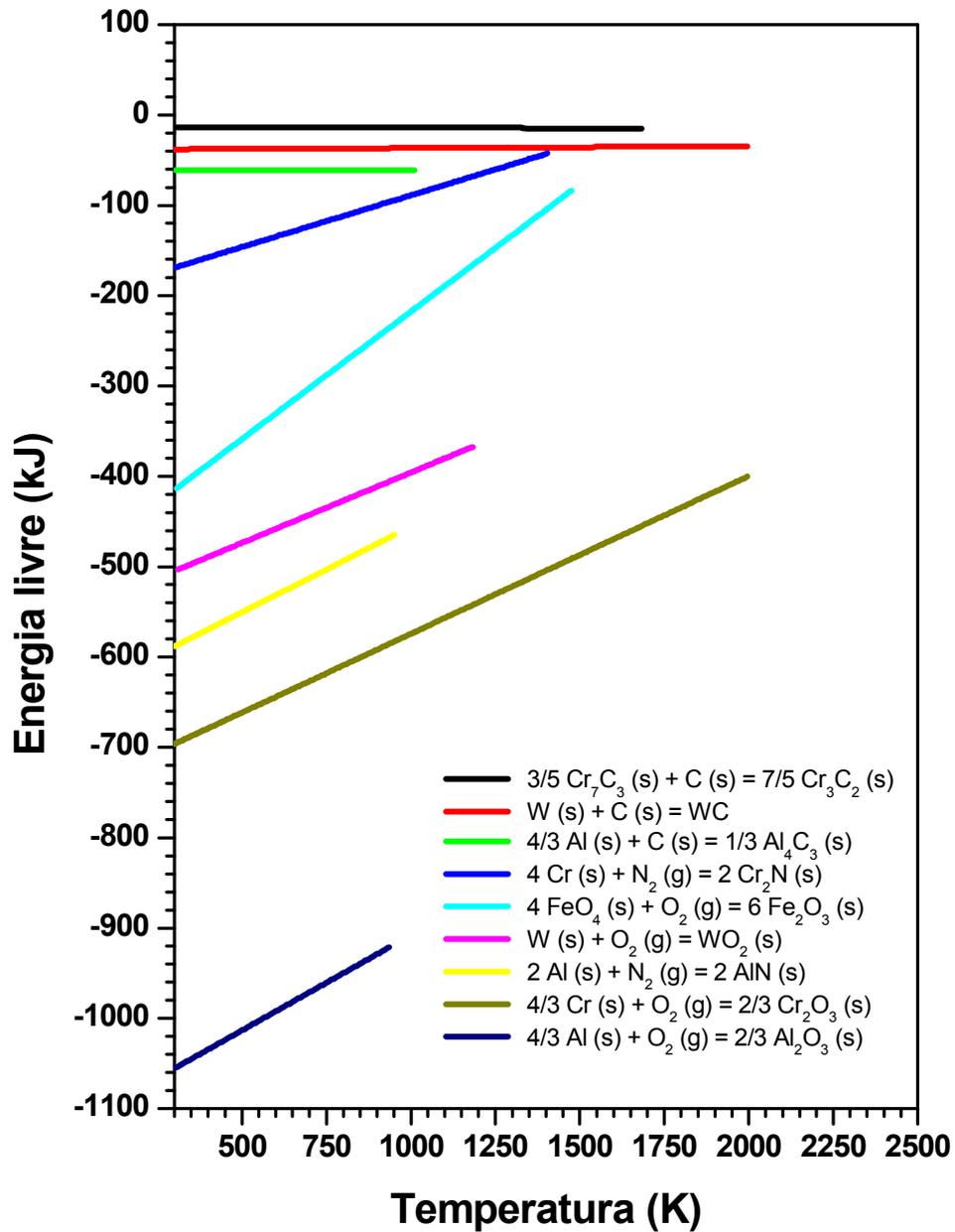


FIGURA 4.56. Reações de formações de óxidos, nitretos e carbetos, mostradas por Diagrama de Ellingham, nos filmes de AlN depositados nas superfícies de substratos de aço ferramenta D6^[137].

4.2.3.4. Caracterização dos Filmes Funcionais de TiN por AFM

As rugosidades das superfícies dos filmes de nitreto de titânio depositados nas superfícies dos aços M2 e D6 na Condição 1 (Tabela 3.2), foram mapeadas utilizando a técnica de microscopia por força atômica (AFM). As observações resultantes destes mapeamentos são mostradas na Figura 4.57.

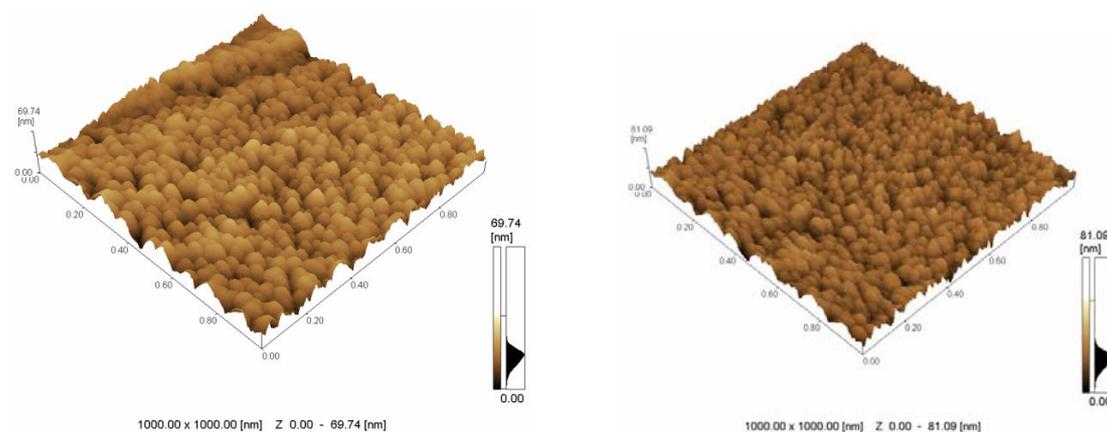


FIGURA 4.57. Imagens obtidas por AFM das superfícies do filme funcional de TiN depositado na Condição 1 (Tabela 3.2): a) em aço M2 e b) em aço D6.

As observações da morfologia das superfícies obtidas por AFM indicam que o filme funcional de TiN depositado na superfície do aço M2 é um pouco mais rugoso superficialmente do que o mesmo filme depositado no aço D6, com valores de rugosidades de 9,223 nm e 9,151 nm, respectivamente. As duas superfícies apresentam ter uma microestrutura homogênea com nanocristais de tamanhos e formas semelhantes (Figuras 4.57 a e b). A temperatura baixa utilizada nesta deposição parece ter contribuído para a boa formação nanoestruturada deste filme. Conforme já discutido nos Itens 4.2.1.3 e 4.2.1.4, os filmes de TiN depositados em temperatura mais baixa apresentam uma melhor condição de deposição.

4.2.3.5. Caracterização dos Filmes Funcionais de TiN por RBS

Para a determinação da composição atômica e perfil de concentração atômica em profundidade dos filmes funcionais de nitreto de titânio, depositados conforme as condições especificadas na Tabela 3.2, foram feitas análises utilizando a técnica de espectroscopia de retroespalhamento Rutherford (RBS). Os espectros resultantes das análises por RBS para as amostras dos aços rápido M2 e aços ferramenta D6 com filmes de nitreto de titânio depositados são apresentados nas Figuras 4.58 e 4.59. Nestes espectros, a curva vermelha representa os valores experimentais, enquanto que a curva preta, a simulação para TiN sobre os aços M2 e D6 utilizando o programa RUMP^[134].

O espectro obtido por RBS para o filme funcional de nitreto de titânio depositado em aço M2 está apresentado na Figura 4.58. Os valores das concentrações em cada camada obtidos na simulação por RUMP (curva experimental) estão listados na Tabela 4.11.

Os valores de concentração de cada camada foram encontrados de maneira a se aproximar da curva experimental encontrado por RBS. Os valores de espessura de cada camada foi de 50 nm para cada camada funcional e 80 nm para a camada intermediária de titânio. A camada intermediária apresenta maior concentração de titânio como era esperado. No entanto, apresenta também concentrações de argônio, oxigênio e carbono. Em cada camada funcional depositada, segundo a análise por RUMP (Tabela 4.11), houve um crescimento de titânio, um decréscimo de nitrogênio e uma concentração de carbono. A presença de carbono, conforme o tempo de deposição, pode estar associado à contaminação pela bomba difusora do equipamento de deposição. Por outro lado, verifica-se uma presença de oxigênio nas camadas e que foi decrescendo no decorrer da deposição. As concentrações de argônio em todas as camadas são bastante semelhantes. O argônio não reage com nenhum elemento químico e, portanto, ele deve estar em solução sólida. A presença de inclusões de argônio não parece influenciar na resistência mecânica deste filme.

Fazendo a simulação do sistema filme funcional de TiN/filme de Ti/substrato M2, verifica-se a presença dos elementos: 34,73% Ti, 11,58% Ar, 30,90% N, 0,21% O,

18,23% Fe e 4,35% C. Os valores obtidos na simulação são de aproximadamente 200 nm para a espessura do filme funcional de TiN em M2 e concentrações de titânio e nitrogênio conforme Tabela 4.11.

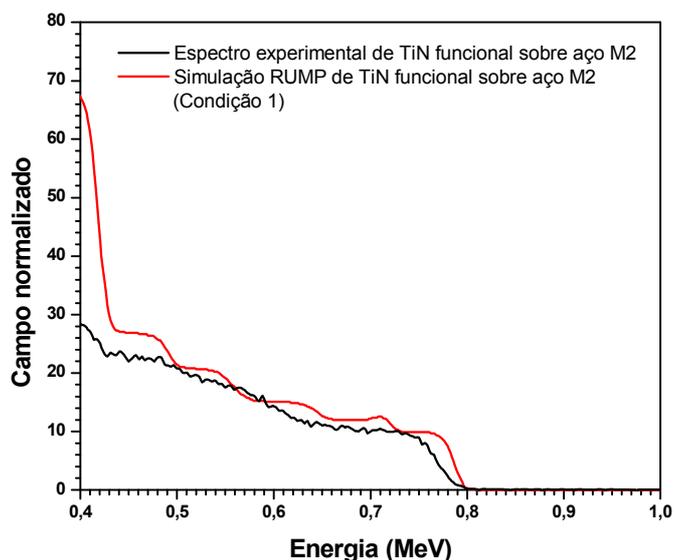


FIGURA 4.58. Espectros obtidos por RBS experimental e simulado para o filme funcional de TiN depositado na Condição 1 em aço M2 (Tabela 3.2).

TABELA 4.11. Concentrações atômicas dos elementos químicos componentes de cada camada do filme funcional de TiN depositado em aço M2 (Condição 1 - Tabela 3.2).

| Camada Ti / N (%) | Ti (%) | Ar (%) | N (%) | O (%) | C (%) | Espessura (nm) |
|----------------------------|--------|--------|-------|-------|-------|----------------|
| 5ª camada 50 / 50 | 54,67 | 17,39 | 21,05 | 2,43 | 4,01 | 50 |
| 4ª camada 40 / 60 | 49,50 | 19,56 | 23,38 | 2,69 | 4,87 | 50 |
| 3ª camada 30 / 70 | 41,09 | 21,73 | 26,31 | 4,31 | 6,56 | 50 |
| 2ª camada 20 / 80 | 35,58 | 23,91 | 28,94 | 4,39 | 7,18 | 50 |
| 1ª camada 100 / 0 | 70,14 | 17,39 | 0,46 | 4,39 | 7,62 | 80 |
| Substrato de aço rápido M2 | | | | | | |

A análise do espectro obtido por RBS para o filme funcional de nitreto de titânio depositado no aço D6 (Condição 1) é apresentada na Figura 4.59. Os valores das concentrações dos elementos químicos presentes em cada camada obtidos na simulação (curva experimental) são apresentados na Tabela 4.12.

Esta análise apresenta valores em espessura de 50 nm para cada camada funcional e 80 nm para a camada intermediária de titânio. Segundo estas análises, o filme funcional de nitreto de titânio depositado em aço D6 também apresenta uma contaminação de oxigênio e carbono. Como esperado, a camada intermediária apresenta maior concentração de titânio. No entanto, concentrações de argônio, oxigênio e carbono também são observadas. Esta análise comprova que, a cada camada funcional depositada, há um pequeno crescimento de titânio, um decréscimo de nitrogênio e argônio. Como o argônio é inerte, e portanto não reage com nenhum elemento químico, possivelmente ele deve estar em solução sólida, mas não parece ter prejudicado a resistência mecânica do filme. Por outro lado, verifica-se também uma presença de oxigênio nas camadas.

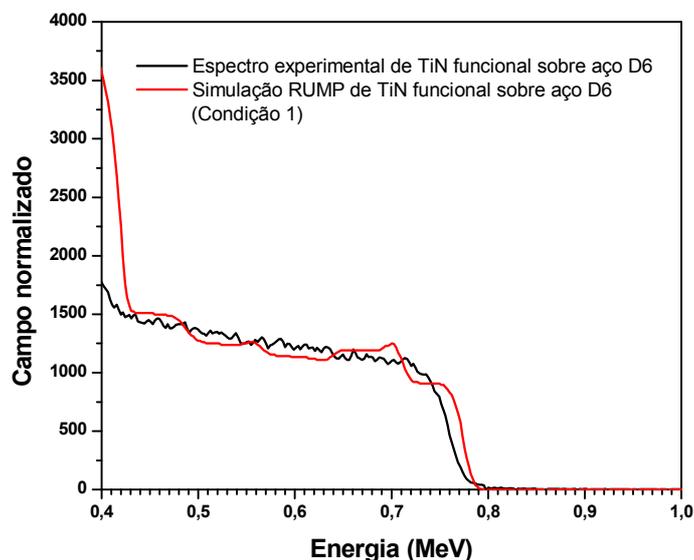


FIGURA 4.59. Espectros RBS experimental e simulado para o filme funcional de TiN depositado em aço D6 (Tabela 3.2).

TABELA 4.12. Concentrações dos elementos químicos componentes de cada camada do filme funcional de TiN depositado em aço D6 (Condição 1 - Tabela 3.2).

| Camada Ti / N (%) | Ti (%) | Ar (%) | N (%) | O (%) | C (%) | Espessura (nm) |
|--------------------------------|--------|--------|-------|-------|-------|----------------|
| 5ª camada 50 / 50 | 53,88 | 17,39 | 21,05 | 3,43 | 4,25 | 50 |
| 4ª camada 40 / 60 | 48,64 | 19,57 | 23,39 | 3,68 | 4,72 | 50 |
| 3ª camada 30 / 70 | 42,41 | 21,39 | 26,31 | 3,74 | 6,15 | 50 |
| 2ª camada 20 / 80 | 36,17 | 23,91 | 28,95 | 4,39 | 6,58 | 50 |
| 1ª camada 100 / 0 | 69,03 | 17,39 | 0,87 | 4,39 | 8,32 | 80 |
| Substrato de aço ferramenta D6 | | | | | | |

Fazendo a simulação do sistema filme funcional de TiN/filme de Ti/substrato D6, verifica-se a presença de 35,79% Ti, 10,68% Ar, 30,20% N, 0,18% O, 16,67% Fe e 6,48% C. Os valores obtidos na simulação foram de aproximadamente 200 nm para a espessura do filme funcional de TiN depositada em D6 e concentrações de titânio e nitrogênio conforme Tabela 4.12.

4.2.3.6. Simulação RUMP para Filmes Funcionais de TiN

Foram feitas simulações com os parâmetros mais adequados de energia e θ , obtidos no Item 4.2.1.5.2., para analisar somente titânio e nitrogênio do filme funcional de TiN sobre aços M2 e D6. Considerando um modelo partindo da superfície para o substrato com concentração de titânio e nitrogênio na seqüência (conforme detecção do feixe) de 50%/50%, 40%/60%, 30%/70%, 20%/80%, respectivamente, 100% Ti como camada intermediária e composição do substrato M2 e D6 (conforme descrito no Item 4.1.2), foram obtidos espectros de simulação destes filmes funcionais utilizando dos valores ideais, encontrados de acordo com o Item 4.2.1.5.2, para energia de 1,1 MeV e $\theta = -60^\circ$ (Figuras 4.60 e 4.61).

A Figura 4.60 apresenta um espectro de simulação de um filme funcional de TiN depositado sobre aço M2. Verifica-se que com o uso dos novos parâmetros de energia e θ , é possível analisar o titânio ao longo da profundidade do filme funcional de TiN, evidenciando a diferença em composição e sem a interferência da presença de elementos mais pesados. Entretanto, verifica-se ainda uma dificuldade na análise do nitrogênio.

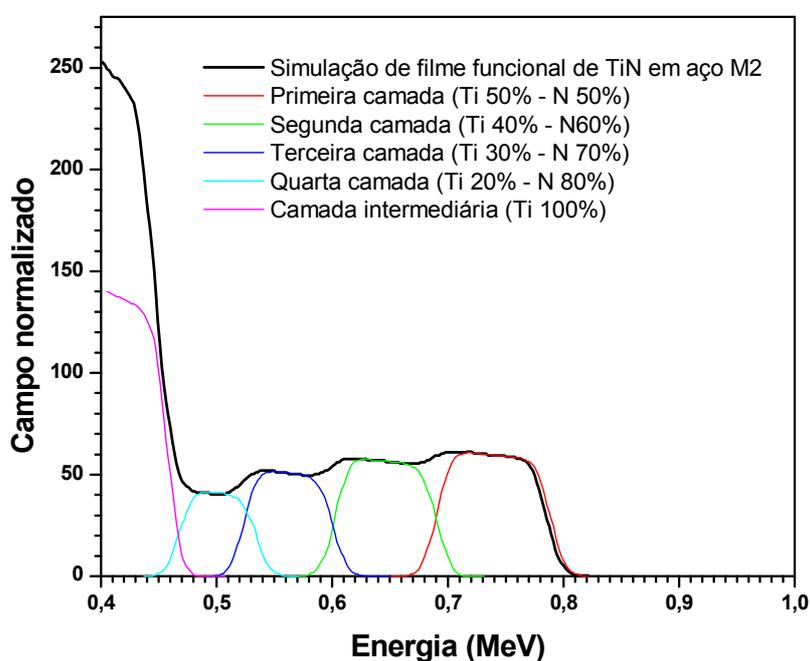


FIGURA 4.60. Simulação de um filme funcional de TiN em aço M2 considerando energia de 1,1 MeV, $\theta = -60^\circ$, composição de titânio e nitrogênio na seqüência de 50/50, 40/60, 30/70 e 20/80, respectivamente, camada intermediária de 100% Ti e substrato M2 com composição, conforme descrito no Item 4.1.2.

O espectro obtido por simulação do filme funcional de TiN depositado sobre aço D6 apresenta um espectro simulado (Figura 4.61) bastante semelhante ao do aço M2 (Figura 4.60). Verifica-se também a possibilidade de se analisar o elemento titânio ao

longo da profundidade do filme funcional de TiN, evidenciando a diferença em composição e sem a interferência da presença de elementos mais pesados.

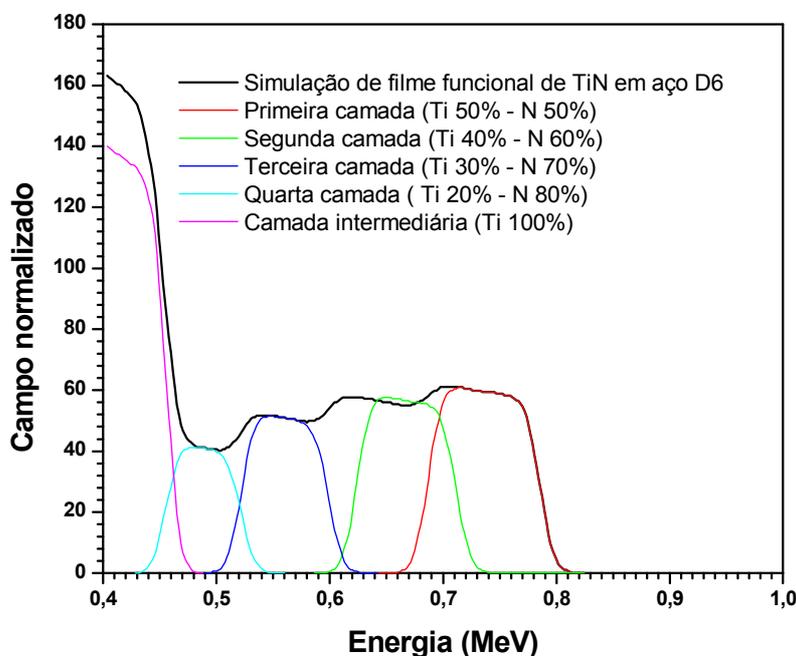


FIGURA 4.61. Curvas de simulação RUMP de um filme funcional de TiN em aço D6 considerando energia de 1,1 MeV, $\theta = -60^\circ$, composição de titânio e nitrogênio na seqüência de 50/50, 40/60, 30/70 e 20/80, respectivamente, e camada intermediária de 100% Ti e substrato D6 com composição descrita no Item 4.1.2.

4.2.3.7. Ensaios de Flexão dos Filmes Funcionais de TiN

Os substratos de aço M2 e D6 com superfície polida e com filmes funcionais de nitreto de titânio depositados na Condição 1 (Tabela 3.2), foram submetidos ao ensaio de flexão em 4 pontos. As fotomicrografias das amostras preparadas de acordo com os procedimentos adotados no Item 3.2.4.10 estão apresentadas (Figuras 4.62 e 4.63). Apesar de uma busca adequada, não foi encontrada uma norma ou referência na literatura que estabelecessem os parâmetros de confecção de corpos de prova e/ou

condições para ensaios de flexão para substratos com filmes depositados. Desta forma, foi necessária uma adaptação da norma ASTM E855 - 90, para os testes nas amostras preparadas neste trabalho, como descrito no Item 3.2.4.10.

Em ambos os casos, durante o ensaio de flexão em 4 pontos, logo após a aplicação da carga máxima, o filme funcional de nitreto de titânio apresentou a formação de "escamas" indicando a perda localizada da sua aderência aos substratos dos aços M2 e D6. Esta "escamação" apresenta ser mais acentuada na região próxima dos pontos de aplicação das cargas nos ensaios de flexão em 4 pontos (Figuras 4.62a e b e 4.63a e b). No centro das duas amostras de aços ocorrem trincas muito pequenas, com uma minimização do efeito de "escamação" (Figuras 4.62c e d e 4.63c e d). Os dois tipos de aços com filmes funcionais de nitreto de titânio apresentam uma "escamação" bastante semelhante e com boa distribuição.

Foram obtidas as curvas de tensão versus deformação para ambos os ensaios.

As curvas de tensão versus deformação para o ensaio de flexão em 4 pontos (Figuras 4.64 e 4.65) apresentam comportamentos coerentes. Para valores de deformação da ordem de 13,80 %, no caso deste filme depositado em aço M2, e em D6, da ordem de 15,10 %, a curva tende a apresentar o comportamento do material do substrato. Pode-se relacionar este comportamento com a ruptura e/ou descolamento do filme funcional de nitreto de titânio. As tensões associadas a estas mudanças dos comportamentos das curvas, tanto para o filme depositado em aço M2 quanto em aço D6, são de aproximadamente 1,36 e 1,31 GPa, respectivamente.

Estes resultados indicam que, embora estes filmes tenham sido depositados em substratos de aços diferentes, os resultados apresentam-se bastante semelhantes e o filme rompe-se da superfície destes aços próxima da tensão máxima.

Em trabalho futuro pretende-se realizar um estudo cuidadoso dos comportamentos destas curvas em função da velocidade de ensaio e das espessuras dos filmes. Será

necessário também um estudo para filmes dúcteis e frágeis. O objetivo final deverá ser o estabelecimento de uma norma para ensaios que permitam determinar a aderência de filmes em substratos.

Infelizmente, não se foi possível caracterizar os filmes funcionais de AlN obtidas neste trabalho, pois eles se descolaram totalmente das superfícies dos respectivos substratos.

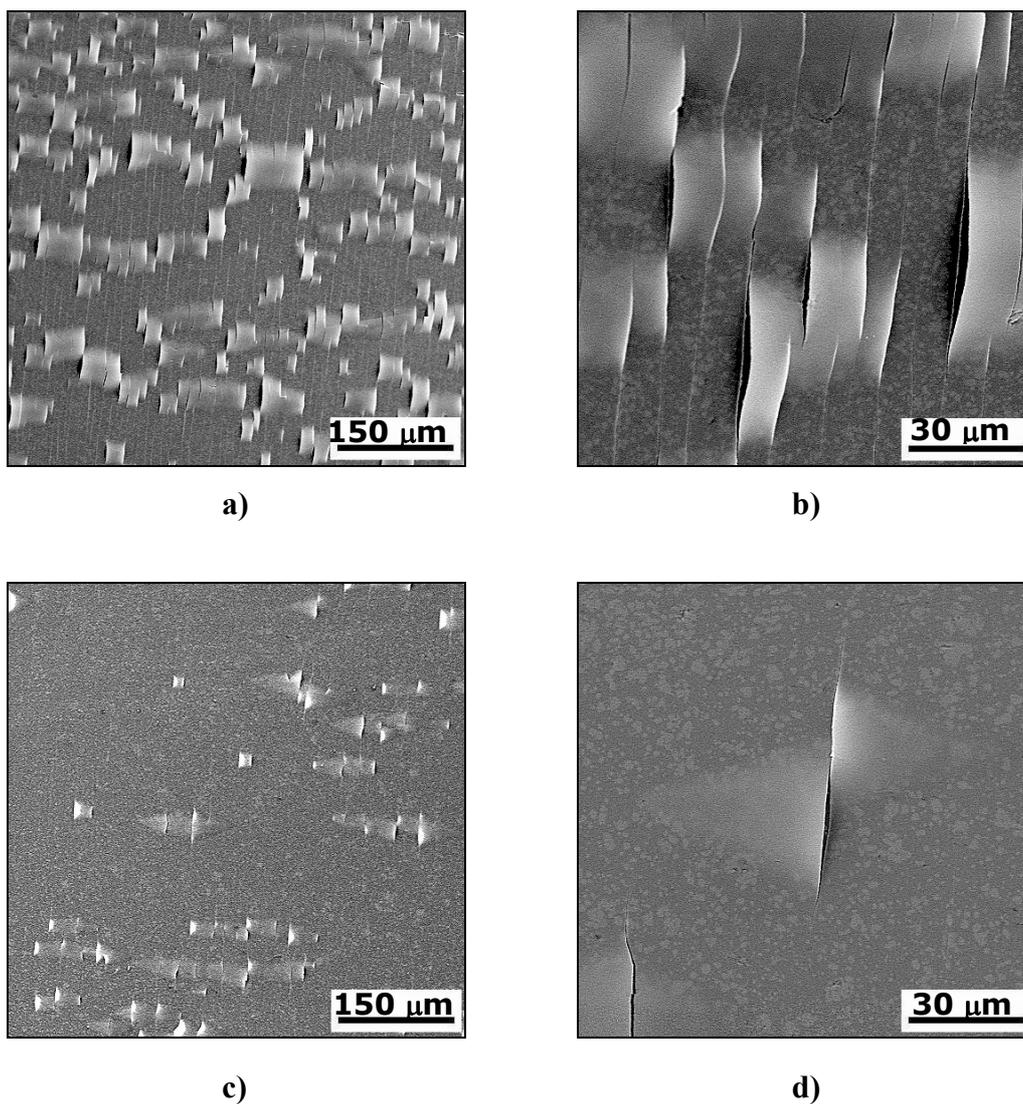
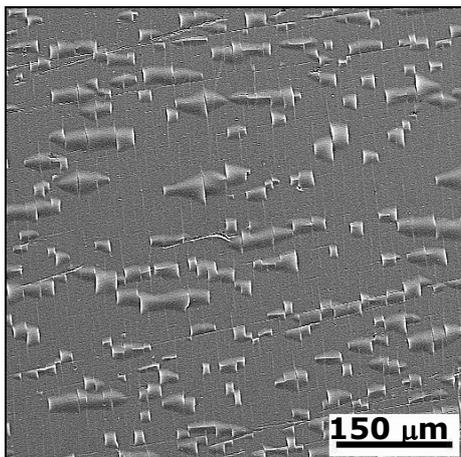
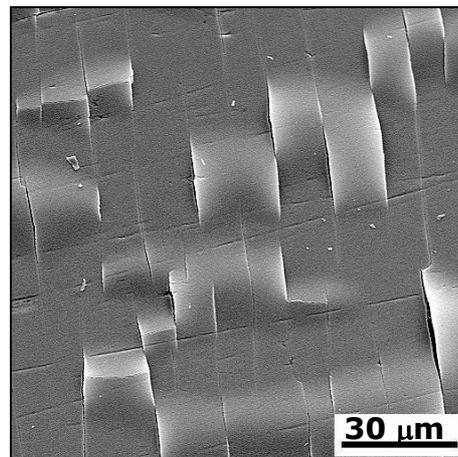


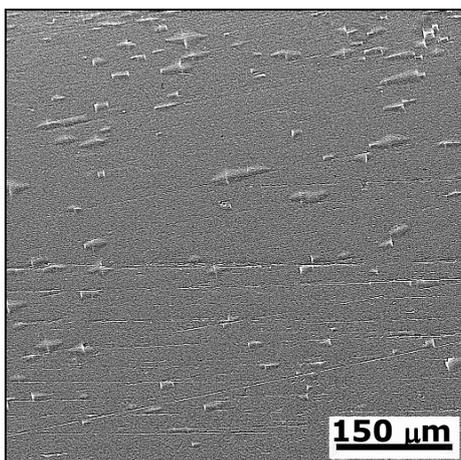
FIGURA 4.62. Fotomicrografias obtidas em MEV da superfície polida do aço M2 com filme de TiN depositado na Condição 1 (Tabela 3.2): a) e b) região da aplicação da carga na superfície funcional de TiN; c) e d) centro da amostra na superfície funcional de TiN.



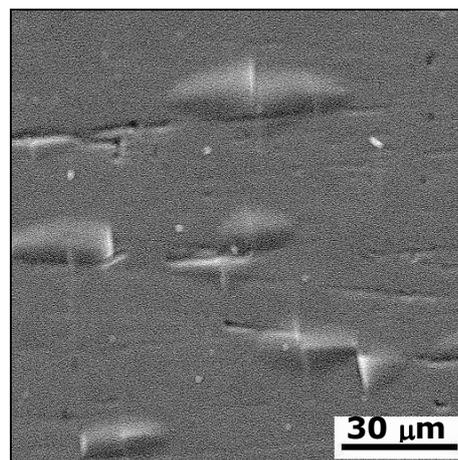
a)



b)



c)



d)

FIGURA 4.63. Fotomicrografias da superfície do aço D6 com filme de TiN depositado na Condição 1 (Tabela 3.2), obtidas em MEV: a) e b) região da aplicação da carga na superfície funcional de TiN; c) e d) centro da amostra na superfície funcional de TiN.

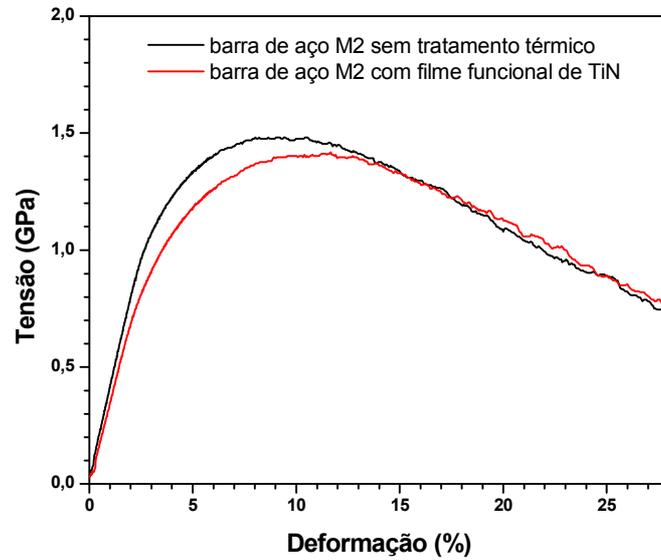


FIGURA 4.64. Curvas de tensão versus deformação obtidas de ensaios de flexão em 4 pontos para as amostras do aço M2 com filmes funcionais de TiN depositados na Condição 1.

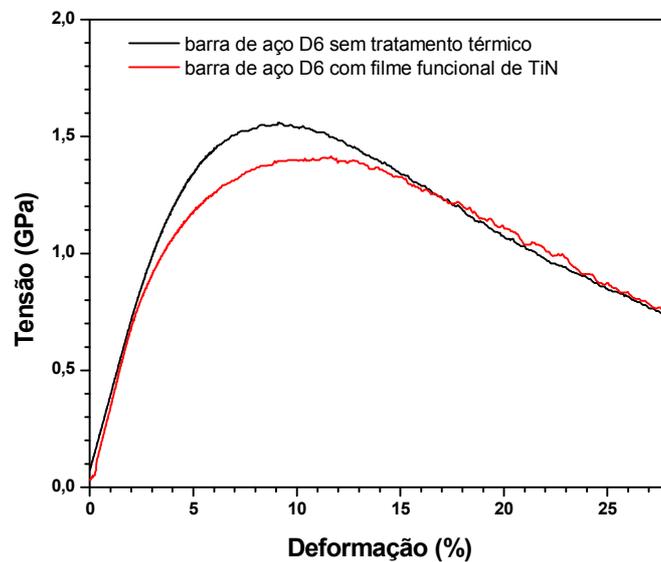


FIGURA 4.65. Curvas obtidas de ensaios de flexão em 4 pontos para as amostras do aço D6 com filmes funcionais de TiN depositados na Condição 1 (Tabela 3.2).

4.2.3.8. Conclusões Parciais dos Filmes Funcionais de TiN

Os difratogramas de raios X mostraram a formação, em todos os substratos, de TiN depositados na Condição 1. No substrato de aço M2 houve a formação da fase metaestável $Ti_2N(202)$.

As superfícies destes filmes depositados em aços M2 e D6, observados por MEV, apresentaram riscos pouco profundos e distribuição homogênea de tamanho de poros.

Conforme observações por AFM para este filme funcional de TiN, e de acordo com resultados já mostrados para filmes de TiN (Item 4.2.1.3), a temperatura baixa utilizada nesta deposição parece ter contribuído para a boa formação nanoestruturada deste filme.

Análises por XPS mostraram que nestes filmes funcionais houve a formação de componentes químicos com menor energia de ligação correspondente a TiN, de energia intermediária a Ti_2O_3 (composto metaestável) e o de maior energia correspondente a TiO_2 . A presença de carbono e oxigênio foi encontrado também neste filme, mas que não parece ter influenciado na qualidade e aderência destes filmes, uma vez que devem estar presentes na forma de soluções sólidas nos filmes.

De acordo com os diagramas de Ellingham para formação de óxidos, carbetos e nitretos nestes sistemas (Figuras 4.66 e 4.67) a temperatura utilizada para a deposição dos filmes de TiN não foram suficientes para formação de óxido de titânio sendo a reação de óxido crômico a mais provável de ocorrer do ponto de vista termodinâmico^[138]. No entanto, os filmes foram depositados em condições em que a pressão parcial de N_2 foi muito mais alta do que a de O_2 , favorecendo assim a reação de formação de nitreto de titânio^[137].

Observações por RBS mostrou valor em espessura de 200 nm para as camadas funcionais, e que é bastante próxima da estimada pelo equipamento de 250 nm. Como já mostrado por XPS, a técnica por RBS mostrou concentração de carbono e oxigênio e

pequena de argônio nestes filmes funcionais depositados. Na última camada funcional depositada parece ter ocorrido a menor contaminação por oxigênio.

Simulações por RUMP, utilizando os novos parâmetros obtidos no Item 4.2.1.5.2, mostraram ser possível observar o elemento titânio ao longo da profundidade do filme funcional de TiN sem a interferência da presença de elementos mais pesados, mostrando a diferença em composição. Por outro lado, ainda é verificada uma dificuldade na análise do elemento nitrogênio por RBS.

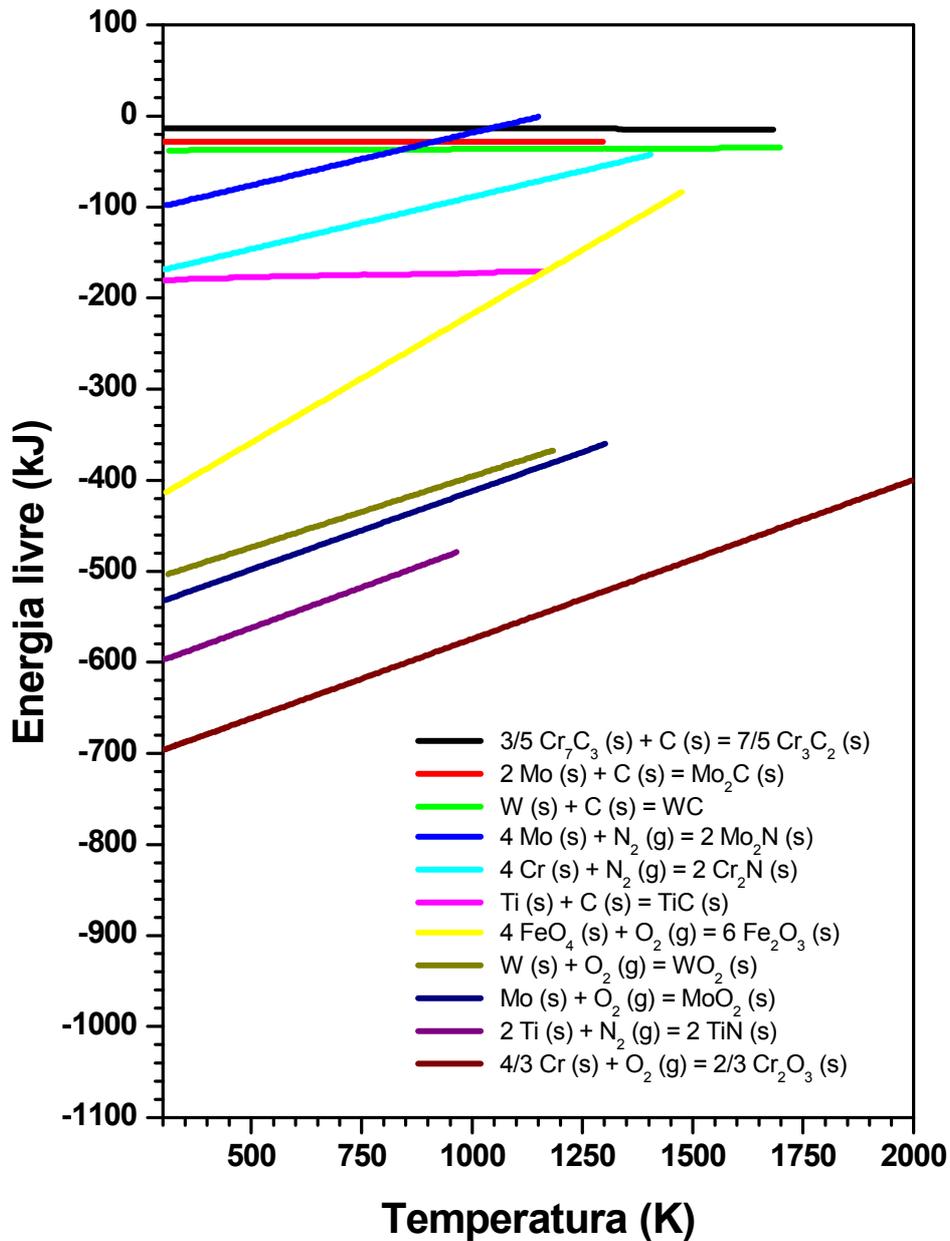


FIGURA 4.66. Diagrama de Ellingham mostrando, nos filmes de TiN depositados nas superfícies de substratos de aço rápido M2, as reações de formações de óxidos, nitretos e carbetos^[137,138].

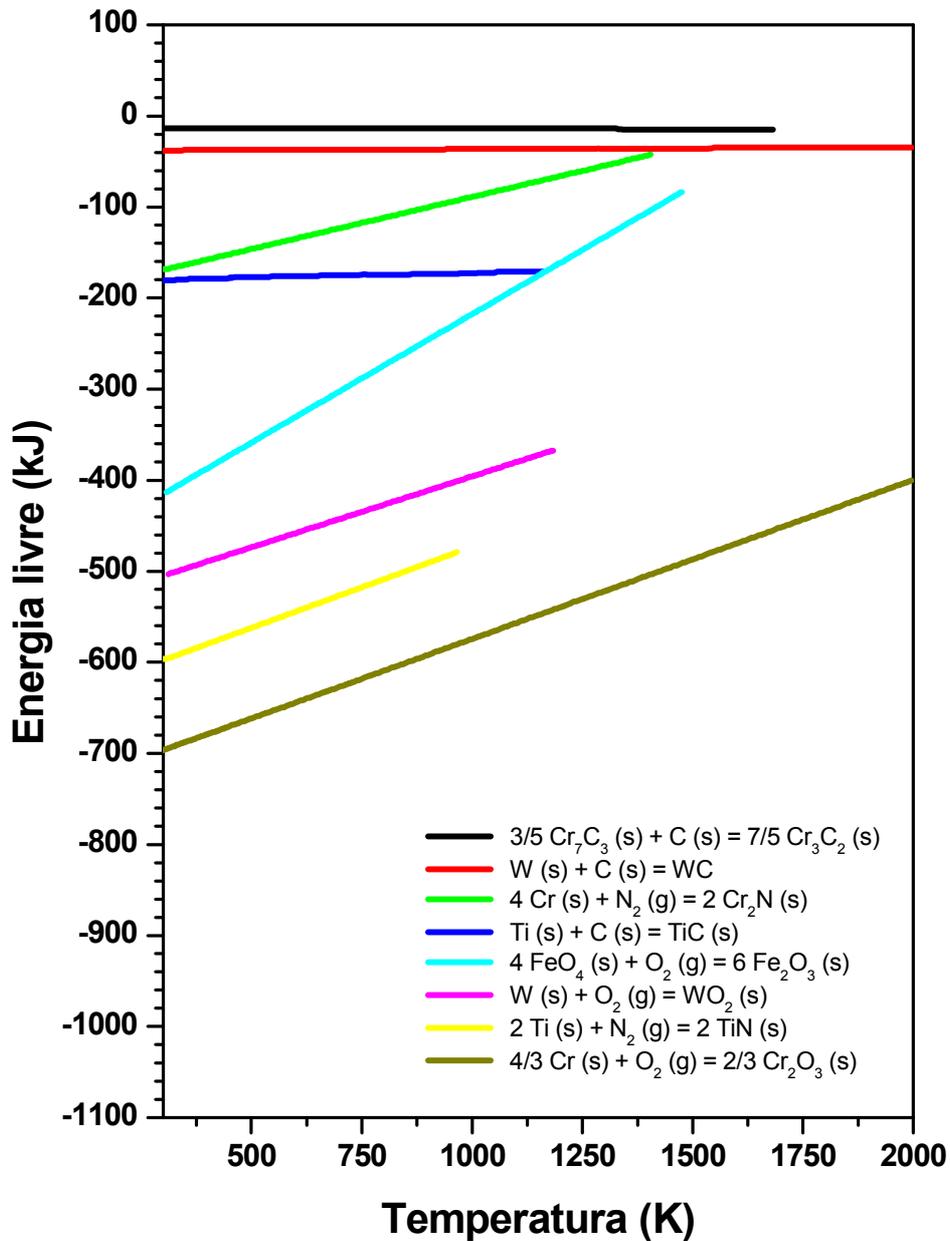


FIGURA 4.67. Diagrama de Ellingham mostrando as reações de formações de óxidos, nitretos e carbetos nos filmes de TiN depositados nas superfícies de substratos de aço ferramenta D6^[137,138].

Os resultados dos ensaios de flexão em 4 pontos, indicaram uma aderência excelente destes filmes, mostrando valores de tensão de ruptura e/ou descolamento destes filmes depositados em aços M2 e D6 de aproximadamente 4,12 e 4,06 GPa, respectivamente.

4.3. Discussão e Conclusões Gerais

De acordo com os resultados mostrados na Tabela 4.13 com a temperatura menor de deposição foi possível obter filmes de TiN depositados em aços M2 e D6 com melhores resultados de qualidade de filme, enquanto que o filme de AlN depositado em temperatura também baixa, apesar da qualidade boa do filme não apresentou aderência adequada. Desta forma, diferentemente dos filmes de AlN, os filmes de TiN obtiveram melhores resultados de deposição em temperaturas menores.

TABELA 4.13. Comparação entre os filmes de TiN e de AlN depositados.

| Tipo de filme | Tipo de substrato | Temperatura de deposição (°C) | Qualidade do filme | Qualidade da Aderência |
|---------------|-------------------|-------------------------------|--------------------|------------------------|
| TiN | M2 | 220 | boa | boa |
| | D6 | 220 | boa | boa |
| | M2 | 450 | regular | boa |
| | D6 | 450 | péssima | boa |
| AlN | M2 | 143 | boa | péssima ^(*) |
| | D6 | 143 | boa | péssima ^(*) |

^(*) Logo após a deposição os filmes se descolaram da superfície dos substratos.

A função do filme intermediário de titânio, utilizado na deposição dos filmes de TiN, foi de grande importância na aderência. Mesmo os filmes de TiN crescidos na temperatura de 450°C em superfícies de aço D6 terem apresentado um descolamento próximo da

superfície do filme, também apresentou uma boa aderência na interface. Já o filme intermediário de alumínio utilizado nas deposições de AlN não conseguiu criar condições na interface para que houvesse uma aderência significativa. O maior problema destes filmes de AlN pode estar relacionado a contaminação do alumínio por oxigênio presente na câmara de deposição aliada a sua grande avidéz por este gás.

Todos os filmes de TiN depositados apresentaram aderência significativa.

TABELA 4.14. Comparação da qualidade dos filmes funcionais de TiN e de AlN.

| Tipo de filme | Tipo de substrato | Condição de deposição | Qualidade do filme | Qualidade da Aderência |
|----------------------|--------------------------|------------------------------|---------------------------|-------------------------------|
| TiN | M2 | 1 | ótima | ótima |
| | D6 | | ótima | ótima |
| AlN | M2 | 2 | boa | péssima |
| | | 3 | boa | regular ^(*) |
| | | 4 | boa | regular ^(*) |
| | D6 | 2 | boa | péssima |
| | | 3 | boa | regular ^(*) |
| | | 4 | boa | regular ^(*) |

^(*)Aderência inicialmente boa, mas após algumas semanas começou a apresentar sinais de descolamento.

Os filmes funcionais de nitreto de titânio e nitreto de alumínio, aparentemente se formaram sobre a superfície dos aços M2 e D6 de maneira bastante satisfatória. No entanto, as contaminações de carbono e de oxigênio influenciaram mais na qualidade da aderência dos filmes funcionais de AlN do que nos filmes funcionais de TiN.

Para uma deposição adequada para este filme funcional de nitreto de alumínio é necessário um equipamento que contenha uma bomba que trabalhe de maneira limpa como uma turbo molecular e que possa atingir pressões maiores de vácuo. Além disso, é necessário que este contenha um sistema de limpeza dos substratos por *sputtering* de argônio. Deste modo, espera-se ser possível produzir filmes funcionais de AlN sem a presença destes contaminantes e com boa aderência.

Como pode ser visto na Tabela 4.14, os filmes funcionais de AlN descolaram-se depois de algumas semanas, diferentemente do caso dos filmes de AlN (Tabela 4.13) em que o descolamento foi quase instantâneo logo após retirada as amostras da câmara de deposição. Este fato mostra a principal vantagem e importância desta nova técnica de deposição de filmes, chamado neste trabalho de filmes funcionais ou interface projetada, que consegue realmente amortecer as tensões intrínsecas da região próxima da interface de maneira a aumentar a aderência de filmes. A única desvantagem desta nova forma de deposição de filmes é a necessidade de uma câmara que contenha equipamentos mínimos tais como: limpeza dos substratos por *sputtering*, uma bomba que trabalhe de maneira limpa (turbo molecular) e que consiga atingir vácuos maiores diminuindo a possibilidade de haver contaminantes como carbono e oxigênio. Outra necessidade do ponto de vista tecnológico, é de se ter um equipamento que possa depositar estes filmes mais espessos e com boa qualidade de formação das camadas. A técnica por *magnetron sputtering* parece não atender a este propósito.

Os filmes funcionais de TiN também apresentaram melhorias significativas com relação aos filmes de TiN, que puderam ser percebidas principalmente pela comparação dos comportamentos destes filmes após ensaio por flexão em 4 pontos. Os filmes funcionais de TiN apresentaram em suas superfícies, após ensaio por flexão, a formação de "escamas" enquanto que os filmes de TiN somente formaram trincas. A formação destas "escamas" está relacionada com a maior aderência do filme ao substrato, onde a região de interface possui variação gradual^[139].

Apesar de se perceber a importância de medidas de nanodureza para este trabalho, não se foi possível realizar devido ao equipamento ter estado em manutenção.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

5.1. Conclusões Gerais

O objetivo deste trabalho foi desenvolver uma técnica nova de produção de filmes funcionais com interface projetada, cuja composição química varie gradativamente em função da espessura do filme.

Os filmes de TiN e filmes funcionais de TiN se mantiveram aderentes sobre as superfícies dos aços M2 e D6. Os filmes funcionais de TiN apresentaram os melhores resultados de aderência, comprovando a importância do alívio das tensões mecânicas próximas da região da interface filme-substrato.

O filme intermediário de titânio influenciou no aumento da aderência dos filmes de TiN depositados nos substratos dos aços M2 e D6. No entanto, o filme de alumínio não apresentou este comportamento provavelmente devido à oxidação da superfície dos substratos pelo oxigênio presente na câmara de vácuo durante a etapa de deposição. Os filmes funcionais de AlN, apesar de terem se descolado dos substratos, permaneceram por mais tempo sobre as superfícies dos aços M2 e D6 quando comparados aos filmes de AlN depositados diretamente em filmes intermediários de Al.

A aderência dos filmes funcionais de AlN foi baixa e dos filmes de AlN ainda menores, devido às: i) contaminação da câmara de deposição com oxigênio e ii) falta de um sistema para limpeza das superfícies dos substratos de aço por *sputtering* de argônio, acoplado à câmara de deposição.

Os estudos realizados neste trabalho de pesquisa, resultaram na otimização das técnicas de análise química por RBS e da simulação por RUMP e na obtenção de uma maior precisão nos resultados das análises destes tipos de filmes. A utilização destas análises na

caracterização química de filmes funcionais é original e será de grande importância na investigação de interfaces de filmes funcionais.

5.2. Proposições de Trabalhos de Pesquisa Complementares

Os resultados e as conclusões mostradas nesta tese conduzem à sugestão de vários assuntos que devem ser investigados em trabalhos futuros:

- Estudo do comportamento em nanodureza destes filmes funcionais e
- Investigação sistemática dos comportamentos de curvas de flexão em 4 pontos em função da velocidade de ensaio e da espessura dos filmes.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Conrad, J.R.; Dodd, R.A.; Worzala, F. J. Plasma source ion implantation: a new manufacturing process for surface modification of materials. In: NSF Grantees Conference on Production Research and Technology, Society of Manufacturing Engineers, 15., 1989. **Proceedings...** [S.l.]: [S.n.], 1989. p.1-9.
- [2] Nono, M.C.A.; Ueda, M.; Stellati, C.; Barroso, J.J. Implantação iônica em materiais por imersão em plasma. In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 11., 1994, Águas de São Pedro, SP. **Anais...** [S.l.]: [S.n.], 1994.
- [3] Rej, D.J. Plasma immersion ion implantation (PIII). In: Glocker, D.A.; Shah, S.I. (ed). **Handbook of Thin Film Process Technology**. Bristol: Institute of Physics Publishing, 1996.
- [4] Rie, K.T.; Menthe, E.; Matthews, A.; Legg, K.; Chin, J. Plasma surface engineering of metals. **MRS Bulletin**, v.21, p.46-51, 1996
- [5] Sioshansi, P. Surface modification of industrial components by ion implantation. **Material Science Engineering**, v.90, p.373-383, 1987
- [6] Nono, M.C.A.; Stellati, C.; Ueda, M.; Barroso, J.J.; Corat, E.J., Conrad, J.R.; Shamin, M.M.; Fetherston, P.; Kumar, K. Modificação de superfícies de metais por implantação iônica e técnicas combinadas envolvendo deposição e implantação de íons para aumentar a aderência de filmes de diamante CVD. In: Congresso Brasileiro de Aplicações de Vácuo na Indústria e na Ciência, 16., 1997, Petrópolis, RJ. **Anais...** Petrópolis: [S.n.], 1997.
- [7] Perepezko, J.; Brewer, L.; Schaefer, R. Principles underlying coatings and surface modification science. **Material Science Engineering**, v.70, p.9-22, 1985.
- [8] Mattox, D.M.; Greene, J. E.; Buckley, D. H.; Somorjai, G. A. Properties of coated and modified surfaces. **Material Science Engineering**, v.70, p.79-89, 1985.
- [9] Hirvonen, J.K. Ion beam assisted thin film deposition. **Material Science Report**, v.6, p.215-276, 1991.
- [10] Nono, M.C.A.; Corat, E.J.; Ueda, M.; Stellati, C.; Barroso, J.J.; Conrad, J.R.; Shamin, M.M.; Fetherston, P.; Sridharan, K. Surface modification on 304 SS by plasma immersed ion implantation to improve the adherence of a CVD diamond film. **Surface Coating Technology**, v.112, p. 95-298, 1999.

- [11] Nono, M.C.A., Conrad, R.; Shaminm, M.; Fetherston, P.; Sridharan, K. Modificação de superfícies de materiais por implantação iônica e técnicas combinadas envolvendo deposição de filmes e implantação de íons para aumentar a aderência de filmes em substratos metálicos. In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 13., 1998. **Anais...** [S.l.]: [S.n.], 1998.
- [12] Nono, M.C.A.; Corat, E.J.; Conrad, R.; Shaminm, M.; Fetherston, P.; Sridharan, K. Nucleation and growth of CVD diamond on 304 SS surface modified by plasma immersed ion implantation. In: International Conference on Advances in Surface Engineering, 5.; International Seminar on Surface Engineering, 2., 1998, Hotel Deville, Guarulhos, SP. **Proceedings...** São Paulo: [S.n.], 1998.
- [13] Winters, H.F.; Chang, R.P.H.; Mobab, C.J.; Evans, J.; Thornton, J.A.; Yasuda, H. Coatings and surface modification using low pressure non-equilibrium plasmas. **Material Science Engineering**, v.70, p.53-77, 1985.
- [14] Picraux, S.T. Ion implantation metallurgy. **Physics Today**, v.37, p.38-44, Nov. 1984.
- [15] Hochman, R.F. Ion implantation. **American Society for Metals**, v.5, p.422-426, 1980.
- [16] Mantese, J.V.; Brown, I.G.; Cheung, N.W.; Collins, G.A. Plasma-immersion ion implantation. **MRS Bulletin**, v.21, p. 52-56, 1996.
- [17] Collins, G.; Rej, D. J. Plasma processing of advanced materials. **MRS Bulletin**, v.21, p.26-31, 1996.
- [18] Conrad, J.R.; Radtke, J.L.; Dood, R. A.; Worzala, F. J.; Tran, N. C. Plasma source ion implantation technique for surface modification of materials. **Journal of Applied Physics**, v.62, n.11, p.591-96, 1987.
- [19] Zou, X.P.; Kang, E.T.; Neoh, K.G.; Cui, C.Q.; Lim, T.B. Surface modification of poly(tetrafluoroethylene) films by plasma polymerization of glycidyl methacrylate for adhesion enhancement with evaporated copper. **Polymer**, v.42, p.6409-6418, 2001.
- [20] Zhang, M.C.; Kang, E.T.; Neoh, K.G.; Tan, K.L. Surface modification of aluminum foil and PTFE film by graft polymerization for adhesion enhancement. **Colloids and Surfaces**, v.176, p.139-150, 2001.
- [21] Vieira, R.A. **Estudo de modificações de superfície de aço inoxidável 304 com filmes poliméricos e de titânio para melhorar a aderência de filmes de diamante CVD**. 2000. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Faculdade de Engenharia Química de Lorena, Lorena, SP, 2000.

- [22] Avalos, H.S.N. **Deposição de filmes finos metálicos e de TiN por descarga elétrica em arco no vácuo**. 1995. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, SP, 1995.
- [23] Nono, M.C.A.; Gomes, G.F.; Vieira, R.A.; Teixeira, J.C.; Algatti, M.A. Modificações de superfícies de materiais metálicos por implantação de íons e deposição de filmes em desenvolvimento no INPE. In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 14., 2001, Águas de São Pedro, SP. **Anais...** 2001. 1 CD-ROM. p.45301-45316.
- [24] Bell, T.; Mao, K.; Sun, Y. Surface engineering design: modelling surface engineering systems for improved tribological performance. **Surface Coating Technology**, v.108/109, p. 360-368, 1998.
- [25] Davis, J.R. Surface engineering of specialty steels. **Surface Engineering**, v.5, p.762-775, 1994.
- [26] Celis, J.P.; Drees, D.; Huq, M.Z.; Wu, P.Q.; De Bonte, M. Hybrid process – a versatile technique and coating needs. **Surface Coating Technology**, v.113, p. 165-181, 1999.
- [27] Brown, I.G.; Anders, A.; Dickinson, M.R.; Macgill, R.A.; Monteiro, O.R. Recent advances in surface processing with metal plasma and ion beams. **Surface Coating Technology**, v.112, p. 271-277, 1999.
- [28] Suchentrunk, R.; Fuesser, H.J.; Staudigl, G.; Jonke, D.; Meyer, M. Plasma surface engineering – innovative processes and coating systems for high-quality products. **Surface Coating Technology**, v.112, p.351-357, 1999.
- [29] Lewis, B.; Anderson, J.C. **Nucleation and growth of thin films**. New York: Academic Press, 1978.
- [30] Sikola, T.; Spousta, J.; Ceska, R.; Zlámal, J.; Dittrichová, L.; Nebojsa, A.; Navrátil, K.; Rafaja, D.; Zemek, J.; Perina, V. Deposition of metal nitrides by IBAD. **Surface Coating Technology**, v.108, p. 284-291, 1998.
- [31] Vieira, R.A.; Nono, M.C.A.; Mattos, M.L.B. MEV and EDS investigations of the Ti film-steel substrate interface. **Acta Microscopica**, Supplement A, v.B, p.309-310, 1999.
- [32] Vieira, R.A.; Nono, M.C.A. Interface studies of CVD diamond-titanium and titanium-304 ss obtained by hybrid coating process. In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 14., 2001, Águas de São Pedro, SP. **Anais...** 2001. 1 CD-ROM. p.44601-44613.

- [33] Nono, M.C.A.; Vieira, R.A.; Gomes, G.F. CVD diamond nucleation on 304 ss surfaces modified by carbon and nitrogen ion implantation. **Acta Microscopica**, Supplement A, v.9, p.277-278, 2001.
- [34] Vieira, R.A.; Nono, M.C.A. Nucleation and growth of CVD diamond films on titanium intermediate layers deposited on 304 SS. **Acta Microscopica**, Supplement A, v.9, p.279-280, 2001.
- [35] Vieira, R.A.; Nono, M.C.A. Microstructure and interface analyses of TiN thin films deposited on M2 speed steel substrate by cathodic arc technique. **Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials**, Suíça, v. 20-21, p. 654-658, 2004.
- [36] Vieira, R.A.; Nono, M.C.A. Surface analyses of TiN thin films grown on 304 stainless steel by cathodic arc technique. **Acta Microscópica**, v. 12, p. 173-174, 2003.
- [37] Bouzakis, K.D.; Vidakis, N.; Leyendecker, T.; Erkens, G.; Wenke, R. Determination of the fatigue properties of multilayer PVD coatings on various substrates, based on the impact test and its FEM simulation. **Thin Solid Films**, v.308/309, p.315-322, 1997.
- [38] Rother, B.; Jehn, H.A.; Gabriel, H.M. Multilayer hard coatings by coordinated substrate rotation modes in industrial PVD deposition systems. **Surface Coating Technology**, v.86/87, p.207-211, 1996.
- [39] Bromark, M.; Larsson, M.; Hedenqvist, P.; Hogmark, S. Wear of PVD Ti/TiN multilayer coatings. **Surface Coating Technology**, v.90, p.217-223, 1997.
- [40] Carvalho, N.J.M.; Dehosson, J.T.M. Microstructure investigation of magnetron sputtered WC/C coatings deposited on steel substrates. **Thin Solid Films**, v.388, p.150-159, 2001.
- [41] Hübler, R. Ion beam mixing of Ti-TiN multilayers for tribological and corrosion protection. **NIM B - Beam interactions with Materials & Atoms**, v.175/177, p.630-636, 2001.
- [42] Dück, A.; Gamer, N.; Gesetzke, W.; Griepentrog, M.; Österle, W.; Sahre, M.; Urban, I. Ti/TiN multilayer coatings: deposition technique, characterization and mechanical properties. **Surface Coating Technology**, v.142/144, p.579-584, 2001.
- [43] Herranen, M.; Wiklund, U.; Carlsson, J.O.; Hogmark, S. Corrosion behaviour of Ti/TiN multilayer coated tool steel. **Surface Coating Technology**, v.99, p.191-196, 1998.

- [44] Wei, C.; Lin, J.F.; Jiang, T.; Ai, C. Tribological characteristics of titanium nitride and titanium carbonitride multilayer films. **Thin Solid Films**, v.381, p.94-103, 2001.
- [45] Andersen, K.N.; Bienk, E.J.; Schweitz, K.O.; Reitz, H.; Chevallier, J.; Kringhoj, P.; Bottiger, J. Deposition, microstructure and mechanical and tribological properties of magnetron sputtered TiN/TiAlN multilayers. **Surface Coating Technology**, v.123, p.219-226, 2000.
- [46] Zhou, Y.; Asaki, R.; Soe, W.; Yamamoto, R.; Chen, R.; Iwabuchi, A. Hardness anomaly, plastic deformation work and fretting wear properties of polycrystalline TiN/CrN multilayers. **Wear**, v.236, p.159-164, 1999.
- [47] Huq, M.Z.; Celis, J.P. Fretting wear os multilayered (Ti, Al)N/TiN coatings in air of different relative humidity. **Wear**, v.225/229, p.53-64, 1999.
- [48] Yashar, P.C.; Sproul, W.D. Nanometer scale multilayered hard coatings. **Vacuum**, v.55, p.179-190, 1999.
- [49] Nordin, M.; Ericson, F. Growth characteristics of multilayered physical vapour deposited TiN/TaN_x on high speed steel substrate. **Thin Solid Films**, v.385, p.174-181, 2001.
- [50] Holleck, H.; Schier, V. Multilayer PVD coatings for wear protection. **Surface Coating Technology**, v.76/77, p.328-336, 1995.
- [51] Bull, S.J.; Jones, A.M. Multilayer coatings for improved performance. **Surface Coating Technology**, v.78, p.173-184, 1996.
- [52] Wiklund, U.; Hedenqvist, P.; Hogmark, S. Multilayer cracking resistance in bending. **Surface Coating Technology**, v.97, p.773-778, 1997.
- [53] He, J. L.; Li, W. Z.; Li, H. D.; Liu, C. H. Plastic properties of nano-scale ceramic-metal multilayers **Surface Coating Technology**, v.103/104, p.276-280, 1998.
- [54] Tavares, C.J.; Rebouta, L.; Andritschky, M.; Guimarães, F.; Cavaleiro, A. Mechanical and surface analysis of Ti_{0.4}Al_{0.6}N/Mo multilayers. **Vacuum**, v.60, p.339-346, 2001.
- [55] Prengel, H.G.; Jindal, P.C.; Wendt, K.H.; Santhanam, A.T.; Hegde, P.L.; Penich, R.M. A new class of high performance PVD coatings for carbide cutting tools. **Surface Coating Technology**, v.139, p.25-34, 2001.
- [56] Charrier, C.; Jacquot, P.; Denisse, E.; Millet, J. P.; Mazille, H. Aluminium and Ti/Al multilayer PVD coatings for enhanced corrosion resistance. **Surface Coating Technology**, v.90, p.29-34, 1997.

- [57] Leoni, M.; Scardi, P.; Rossi, S.; Fedrizzi, L.; Massiani, Y. (Ti,Cr)N and Ti/TiN PVD coatings on 304 stainless steel substrates: texture and residual stress. **Thin Solid Films**, v.345, p.263-269, 1999.
- [58] Nono, M.C.A.; Gomes, G.F.; Vieira, R.A.; Teixeira, J.C.; Algatti, M.A. Modificações de superfícies de materiais metálicos por implantação de íons e deposição de filmes em desenvolvimento no INPE. In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 14., 2001, Águas de São Pedro, SP. **Anais...** 2001. 1 CD-ROM. p.44601-44613.
- [59] Verardi, P.; Dinescu, M.; Stanciu, C.; Gerardi, C.; Mirengi, L.; Sandu, V. A parametric study of AlN thin films grown by pulsed laser deposition. **Materials Science and Engineering B**, v.50, p.223-227, 1997.
- [60] Piscanec, S.; Ciacchi, L.C.; Vesselli, E.; Comelli, G.; Sbaizero, O.; Meriani, S.; De Vita, A. Bioactivity of TiN-coated titanium implants. **Acta Materialia**, v.52, p.1237-1245, 2004.
- [61] Huang, H-H.; Hsu, C-H; Pan, S-J; He, J-L; Chen, C-C; Lee, T-L. Corrosion and cell adhesion behavior of TiN-coated and ion-nitrided titanium for dental applications. **Applied Surface Science**, v.244, p.252-256, 2005.
- [62] Kola, P.V.; Daniels, S.; Cameron, D.C.; Hashmi, M.S.J. Magnetron sputtering of TiN protective coatings for medical applications. **Journal of Materials Processing Technology**, v.56, p.422-430, 1996.
- [63] Liu, C.; Leyland, A.; Bi, Q.; Matthews, A. Corrosion resistance of multi-layered plasma-assisted physical vapour deposition TiN and CrN coatings. **Surface Coating Technology**, v.141, p.164-173, 2001.
- [64] Andreyev, M.; Anishchik, V. Changes in the structure and properties of TiN coatings irradiated with Ti ions of moderate energies. **Vacuum**, v.63, p.541-544, 2001.
- [65] Peter, S.; Richter, F.; Tabersky, R.; König, U. Optical emission spectroscopy of a PCVD process used for the deposition of TiN on cemented carbides. **Thin Solid Films**, v.377/378, p.430-435, 2000.
- [66] Mogensen, K.S.; Mathiasen C.; Eskildsen, S.S.; Störi, H.; Bottiger, J. The time development of pulsed-DC production plasmas used for deposition of TiN. **Surface Coating Technology**, v.102, p.35-40, 1998.
- [67] Staia, M. H.; Lewis, B.; Cawley, J.; Hudson, T. Chemical vapour deposition of TiN on stainless steel. **Surface Coating Technology**, v.76-77, p.231-236, 1995.

- [68] Kang, T.W.; Kim, T.W. Structural properties of TiN films grown on stainless steel substrates by reactive radio-frequency sputtering technique at low temperature. **Applied Surface Science**, v.150, p.190-194, 1999.
- [69] Guu, Y.Y.; Lin, J.F.; Ai, C. The tribological characteristics of titanium nitride, titanium carbonitride and titanium carbide coatings. **Thin Solid Films**, v.302, p.193-200, 1997.
- [70] Xiao, S.; Lungu, C.P.; Takai, O. Comparison of TiN deposition by rf magnetron sputtering and electron beam sustained arc ion plating. **Thin Solid Films**, v.334, p.173-177, 1998.
- [71] Mori, T.; Fukuda, S.; Takemura, Y. Improvement of mechanical properties of Ti/TiN multilayer film deposited by sputtering. **Surface Coating Technology**, v.140, p.122-127, 2001.
- [72] Ejiri, S.; Sasaki, T.; Hirose, Y. X-ray stress measurement for TiN films evaporated by PVD. **Thin Solid Films**, v.307, p.178-182, 1997.
- [73] Lungu, C. P.; Futsuhara, M.; Takai, O.; Braic, M.; Musa, G. Noble gas influence on reactive radio frequency magnetron sputter deposition of TiN films. **Vacuum**, v.51, n.4, p.635-640, 1998.
- [74] Stock, H.R.; Schulz, A.; Kopnarski, M.; Gross, T. Reference materials for composition-depth profiles of TiN, Ti(C,N) and (Ti, Al)N with different chemical composition. **Surface Coating Technology**, v.98, p.918-924, 1998.
- [75] Andrieux, M.; Ducarroir, M.; Beauprez, E. Behavior of radio frequency PACVD bilayers (SiC/TiN) on steel. **Thin Solid Films**, v.324, p.141-150, 1998.
- [76] Yokota, K.; Tamura, S.; Nakamura, K.; Horiguchi, M.; Nakaiwa, H.; Sugimoto, T.; Akamatsu, K.; Nakao, K. Modification of the surfaces of stainless steel during titanium nitride deposition by a dynamic mixing method. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v.166/167, p.87-91, 2000.
- [77] Bergmann, E.; Van Der Kolk, G.I.; Buil, B.; Hurkmans, T. The next generation of deposition equipment for wear protection coatings. **Surf. Coat. Technol.**, v.114, p. 101-107, 1999.
- [78] Sarwar, M. Applications of advanced surface engineering treatments to multi-point cutting edges. **Surface Coating Technology**, v.108/109, p. 612-619, 1999.
- [79] Mattox, D. M. The application of plasmas to thin film deposition processes. **Plasma-Surface Interactions and Processing of Materials**, v.176, p.377-399, 1990.

- [80] Friedrich, C.; Berg, G.; Senf, J.; Broszeit, E. Reliable PVD coatings on components: aspects of deposition and characterization for quality management. **Surface Coating Technology**, v.112, p. 152-161, 1999.
- [81] Jehn, H.A. PVD and ECD-competition, alternative or combination? **Surface Coating Technology**, v.112, p. 210-216, 1999.
- [82] Heidsieck, H. Status of vacuum and plasma technology. **Surface Coating Technology**, v.112, p. 324-338, 1999.
- [83] Perry, A. Process and property relationships in hard coatings made by plasma- and ion-assisted methods. **Surface Coating Technology**, v.52, p. 261-267, 1992.
- [84] Shohet, J. L. Plasma-aided manufacturing. **IEEE Trans. on Plasma Science**, v.19, n.5, p.725-733, 1991.
- [85] Mattox, D. M. Plasma-surface interactions and processing of materials. **Applied Sciences Serie E**, v.176, p.377-399, 1990.
- [86] Brühl, S. P. **Recubrimientos por plasma PVD**. Buenos Aires: *CNEA*, 1998. p. 71-86.
- [87] Pascual, R. **Propiedades y caracterización de recubrimientos**. Buenos Aires: *CNEA*, 1998. p.139-156.
- [88] Sproul, W. Physical vapor deposition tool coating. **Surface Coating Technology**, v.81, p.1-7, 1996.
- [89] Eskildsen, S.S.; Mathiasen, C.; Foss, M. Plasma CVD: process capabilities and economic aspects. **Surface Coating Technology**, v.116/119, p.18-24, 1999.
- [90] Verhoeven, J. D. Scanning electron microscopy. In: Wang, R.E. (ed). **Metals handbook: materials characterization**. 9.ed. Ohio: American Society for Metal, 1986. p.491-515.
- [91] Tufts, C.F. Transmission electron microscopy and electron diffraction. In: Hench, L.L.; Gould, R.W. (eds). **Characterization of ceramics**. [S.l.]: [S.n.], 1971. p.177-217.
- [92] Heinrich, K.F.J., Newbury, D. E. Electron probe X-ray microanalysis. In: Wang, R.E. (ed). **Metals handbook: materials characterization**. 9.ed. Ohio: American Society for Metal, 1986. p. 516-545.
- [93] Goehner, R. P., X-ray powder diffraction. In: Wang, R.E. (ed). **Metals handbook: materials characterization**. 9.ed. Ohio: American Society for Metal, 1986. p.333-343.

- [94] Gould, R. W. X-ray diffraction. In: Hench, L.L.; Gould, R.W. (eds). **Characterization of ceramics**. [S.l.]: [S.n.], 1971. p.135-175.
- [95] Klug, H.; Alexander, L. **X-ray diffraction procedures**. New York: John Willey & Sons, 1954. p.491-538.
- [96] Rankin, P. Chemical analysis. In: Hench, L.L.; Gould, R.W. (eds). **Characterization of ceramics**. [S.l.]: [S.n.], 1971. p.9-36.
- [97] Gould, R. W. X-ray spectroscopy. In: Hench, L.L.; Gould, R.W. (eds). **Characterization of ceramics**. [S.l.]: [S.n.], 1971. p.39-87.
- [98] Bates, S. R. Scanning electron microscopy. In: Hench, L.L.; Gould, R.W. (eds). **Characterization of ceramics**. [S.l.]: [S.n.], 1971. p.419-434.
- [99] Sarver, L. W. SEM and EDS analyze materials. **Advanced Materials & Processes**, v.149, p.19-21, 1996.
- [100] Kelly, T. F. The scanning electron microscope. MME362-Physical Metallurgy Laboratory. University of Wisconsin-Madison. Department of Metallurgical and Mineral Engineering, p.2-9 (Notas de aula).
- [101] Metzner, H.; Hahn, Th.; Gossila, M.; Conrad, J.; Bremer, J. –H. Rutherford backscattering spectroscopy of rough films: Experimental aspects. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v.134, p.249-261, 1998.
- [102] Metzner, H.; Gossila, M.; Hahn, Th. Rutherford backscattering spectroscopy os rough films: Theoretical considerations. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v.124, p.567-574, 1997.
- [103] Manual do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) de modelo JEOL JSM-5310.
- [104] Ewing, G.E. **Métodos instrumentais de análise química**. São Paulo: Edgard Blucher, 1972. v.1.
- [105] Ipohorski, M. **Técnicas de microscopia electronica**. Buenos Aires: CNEA, 1998. p. 179-213.
- [106] Sedin, D.L.; Rowlen, K.L. Influence of tip size on AFM roughness measurements. **Applied Surface Science**, v.182, p.40-48, 2001.
- [107] Poon, C.Y.; Brushan, B. Comparison of surface roughness measurements by stylus profiler, AFM and non-contact profiler. **Wear**, v.190, p.76-88, 1995.

- [108] Chastain, J. **Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy**. [S.l.]: Perkin-Elmer, 1992.
- [109] Smith, G.C. **Surface analysis by electron spectroscopy**. New York: Plenum, 1994.
- [110] Strafford, K.N.; Subramanian, C. Surface engineering : an enabling technology for manufacturing industry. **Journal of Material Processing Technology**, v.53, p.393-403, 1995.
- [111] Binh, V. T. **Surface mobilities on solid materials: fundamental concepts and applications**. [S.l.]: Plenum Press, 1983.
- [112] Mclean, M. Thermodynamics of interfaces. In: _____ (ed). **The Science of Interfaces in Materials Engineering**, [S.l.]: [S.n.], 1988. p.8-27.
- [113] Mclean, M. Interface in materials. In: _____ (ed). **The science of interfaces in materials engineering**. Belgium: Proceedings of The Colloquium Brussels, 1988. p.7-27.
- [114] Tabor, D. Interaction between surfaces : adhesion and friction. In: Blakely, J.M. (ed.). **Surface physics of materials**. New York: Academic Press, 1975. p.476-529.
- [115] Spaepen, F. Interfaces and stresses in thin films. **Acta Materialia**, v.48, p.31-42, 2000.
- [116] Mattox, D.M. Thin film adhesion and adhesive failure - A perspective. In: Mittal, K.L. (ed). **Adhesion measurement of thin films, thick films and bulk coatings**. [S.l.]: American Society for Testing and Materials, 1978. p. 54.
- [117] Alvarez, F. J. **Técnicas de recubrimiento por plasma CVD**. Buenos Aires: CNEA, 1998. p.47-69.
- [118] Hill, R. J. Electron beam technology. In: _____ (ed). **Physical vapor deposition, temescal**. Berkeley: BOC Group, 1986. p. 17-105.
- [119] Engers, B.; Bauer, H. U. Cost-effective PVD coatings in Batch systems. **Surface Coating Technology**, v.116/119, p.705-710, 1999.
- [120] Hill, R. J. Sputtering systems. In: _____ (ed). **Physical vapor deposition, temescal**. 2.ed. Berkeley: BOC Group, 1986. p.111-189.
- [121] North, B. Six issues for the hard coatings community. **Surface Coating Technology**, v.106, p. 129-134, 1998.

- [122] Pierson, H. O. **Handbook of chemical vapor deposition (CVD): principles, technology and applications**. [S.l.]: Noyes, 1992.
- [123] TTC-Tratamentos térmicos-Recubrimientos avanzados, PVD-Deposición física en fase vapor. Disponível em: <<http://www.ttc-spain.com>>. Acesso em: 25 mar. 2004.
- [124] Kern, W.; Schuegraf, K.K. Deposition technologies and applications: introduction and overview. In: Schuegraf, K.K. (ed). **Handbook of thin-film deposition processes and techniques**. [S.l.]: [S.n.], 1988. p.1-25.
- [125] Ohring, M. **The materials science of thin films**. New York: Academic Press, 1992.
- [126] Seah, M.P.; Dench, W.A. Quantitative electron spectroscopy of surfaces: a standard data base for electron inelastic mean free paths in solids. **Surface Interface Analysis**, v.1, p.2-11, 1979.
- [127] Harrison, K.; Hazell, L.B. The determination of uncertainties in quantitative XPS AES and its impact on data acquisition strategy. **Surface Interface Analysis**, v.18, p.368-378, 1992.
- [128] Piorino, F.N. **Sobre as variáveis que afetam a avaliação do módulo de ruptura em ensaios de flexão**. 1990. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1990.
- [129] Folsom, C.A.; Zok, F.W.; Lange, F.F. Flexural properties of brittle multilayer materials: II, experiments. **Journal of American Ceramic Society**, v.77, n.8, p.2081-2087, 1994.
- [130] The American Society for Testing and Materials (ASTM). **Standard test methods for bend testing of metallic flat materials for spring applications involving static loading**. Philadelphia: ASTM, 1990.
- [131] Beer, F.P.; Johnston, E.R. **Resistência dos materiais**. 2.ed. São Paulo: Mac Graw-Hill, 1989.
- [132] Heidsieck, H. Status of vacuum and plasma technology. **Surface Coating Technology**, v.112, p. 324-338, 1999.
- [133] Uddehol Aços Especiais. **Manual de aços**. [S.l.]: Uddeholm, 2000.
- [134] Doolittle. Computer Graphic Service. 1995. Disponível em: <<http://www.genplot.com>>. Acesso em: 26 mar. 2004.

- [135] Uglov, V.V.; Fedotova, J.A.; Kuleshov, A.K.; Danilyuk, A.L.; Kvasov, N.T.; Günzel, R.; Reuther, R.; Richter, E. Evolution of microstructure of instrumental AISI M2 steel after plasma immersion nitrogen and carbon implantation. **Surface Coating Technology**, v.136, p.226-230, 2001.
- [136] Maissel, L.; Gland, R. **Handbook of thin film technology**. New York: McGraw-Hill, 1970.
- [137] Li, H.; Selvaduray, G. **Ellingham diagram web Project**. Disponível em: <<http://www.engr.sjsu.edu/ellingham>>. Acesso em 25 mar. 2004.
- [138] Kubaschewski, O.; Alcock, C. **Metallurgical thermochemistry**. 5.ed. London: Pergamon, 1989.
- [139] Vieira, R.A.; Nono, M.C.A. Study of film defects formed during the deformation of titanium coating on 304 SS substrates. **Acta Microscópica**, v. 9, p. 285-286, 2001.

APÊNDICE A

ARTIGOS COMPLETOS PUBLICADOS EM REVISTAS

VIEIRA, R. A.; NONO, M. C. A. Characterization of titanium nitride thin films deposited by cathodic arc plasma technique on (AISI D6) tool steel, 2005. **Materials Science Fórum**. Aceito.

VIEIRA, R. A.; NONO, M. C. A. Microstructure and interface analyses of TiN thin films deposited on M2 speed steel substrate by cathodic arc technique. **Journal of metastable and nanocrystalline materials**, v. 20/21, p. 654-658, 2004.

VIEIRA, R. A.; NONO, M. C. A. Nucleation and growth microstructural study of Ti films on 304 SS substrates. **Materials Research**, v. 7, n. 3, p. 479-482, 2004.

VIEIRA, R. A.; NONO, M. C. A. Nucleation study of CVD diamond film on Ti film-304 SS substrate system by microwave plasma source. **Acta Microscópica, México**, v. 12, n.1, p. 165-168, 2003.

VIEIRA, R. A.; NONO, M. C. A. Surface analyses of TiN thin films grown on 304 stainless steel by cathodic arc technique. **Acta Microscópica**, v. 12, p. 173-174, 2003.

VIEIRA, R. A.; NONO, M. C. A.; CRUZ, N. C. Nanohardness of a Ti Thin Film and Its Interface Deposited by an Electron Beam on a 304 SS Substrate. **Physica Status Solidi B-Basic Research**, Berlin, Germany, v. 232, p. 116-120, 2002.

VIEIRA, R. A.; NONO, M. C. A. Nucleation study of CVD diamond films on titanium film-304 SS substrate by microwave plasma source. **Acta Microscópica**, Maracaibo, Venezuela, p. 311-312, 2002.

NONO, M. C. A.; VIEIRA, R. A.; GOMES, G. F. CVD diamond nucleation on 304 SS surfaces modified by carbon and nitrogen ion implantation. **Acta Microscópica**, Maracaibo, Venezuela, v. 9, p. 277-278, 2001.

VIEIRA, R. A.; NONO, M. C. A. Nucleation and growth of CVD diamond films on titanium intermediate layers deposited on 304 SS. **Acta Microscópica**, Maracaibo, Venezuela, v. 9, p. 279-280, 2001.

VIEIRA, R. A.; NONO, M. C. A. Study of film defects formed during the deformation of titanium coating on 304 SS substrates. **Acta Microscópica**, Maracaibo, Venezuela, v. 9, p. 285-286, 2001.

APÊNDICE B

ARTIGOS COMPLETOS PUBLICADOS EM ANAIS

VIEIRA, R. A.; NONO, M. C. A. AFM analyses of TiN thin films deposited on AISI D6 tool steel. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 16., 2004, Porto Alegre-RGS. **Anais...** 2004 Submetido para publicação na revista *Materials Research*.

VIEIRA, R. A.; NONO, M. C. A. Study of film defects formed during the deformation of titanium nitride coating on AISI D6 tool steel substrates. In: CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA MECÂNICA, 3., 2004, Belém-Pará. **Anais...** Belem, 2004.

VIEIRA, R. A.; NONO, M. C. A. Characterization of titanium nitride thin films deposited by cathodic arc plasma technique on (AISI D6) tool steel. In: INTERNATIONAL LATIN-AMERICAN CONFERENCE ON POWDER TECHNOLOGY, 2003, 4., Guarujá. **Proceedings...** 2003.

VIEIRA, R. A.; NONO, M. C. A. Surface analyses of TiN thin films grown on 304 stainless steel by cathodic arc technique. In: CONGRESSO DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE MICROSCOPIA E MICROANÁLISE (CSBMM), 19., 2003, Caxambú. **Proceedings...** 2003.

VIEIRA, R. A.; NONO, M. C. A. An investigation by EDS of the thin film-substrate interface formation. In: MICROMAT, 8., 2002, Curitiba. **Proceeding...** 2002.

VIEIRA, R. A.; NONO, M. C. A. Interfaces studies of CVD diamond-titanium and titanium-304 SS obtained by hybrid coating process. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 14., 2000, São Pedro. **Proceedings...** 2001. p. 44601-44613.

NONO, M. C. A.; GOMES, G. F.; VIEIRA, R. A.; TEIXEIRA, J. C.; ALGATTI, M. A. Modificações de superfícies de materiais metálicos por implantação de íons e deposição de filmes em desenvolvimento no INPE. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 14., 2000, São Pedro, SP. **Proceedings...** 2001. p. 44301-44316.

APÊNDICE C

RESUMOS PUBLICADOS EM ANAIS

NONO, M. C. A.; VIEIRA, R. A.; Oliveira, A. C. C.; Oliveira, I. C. AFM surface analyses of TiN thin films. In: BRASILIAN WORKSHOP ON SEMICONDUCTOR PHYSICS, 12., 2005, São José dos Campos-SP, **Abstract...** 2005.

NONO, M. C. A.; VIEIRA, R. A.; Mineiro, S. L. An indirect technique to measure the work function of mono and polycrystalline solid surfaces. In: BRASILIAN WORKSHOP ON SEMICONDUCTOR PHYSICS, 12., 2005, São José dos Campos-SP, **Abstract...** 2005.

VIEIRA, R. A.; NONO, M. C. A. AFM analyses of TiN thin films deposited on AISI M2 speed steel. In: CONGRESSO EM CIÊNCIA DE MATERIAIS DO MERCOSUL, 2., 2004, Joinville, SC. **Caderno de Resumos...** 2004. p. 88-88. Submetido para publicação na revista *Matéria*.

VIEIRA, R. A.; NONO, M. C. A. Análises da interface do filme de titânio depositado sobre o aço ferramenta AISI D6 em alta temperatura. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 16., 2004, Porto Alegre, RS. **Livro de resumos...** 2004. p. 55-55.

VIEIRA, R. A.; NONO, M. C. A. Interface analyses of titanium thin film deposited by electron beam on 304 stainless steel. In: BRAZIL MRS MEETING, 3., 2004, Foz de Iguaçu, PR. **Program and Book Abstracts...** 2004. p. 105-105.

HWANG, M. K.; SILVA, C. R. M.; NONO, M. C. A.; VIEIRA, R. A. Sinterização por prensagem a quente de SiC com adição de Al₂O₃ e concentrado de terras raras. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 16., 2004, Porto Alegre, RS. **Livro de resumos...** 2004. p. 60-60.

MINEIRO, S.L.; NONO, M.C.A.; KURANAGA, C.; VIEIRA, R.A. Utilização do método Pechini para a obtenção de pós de zircônia dopada com ítria. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 16., 2004, Porto Alegre, RS. **Livro de resumos...** 2004. p. 81-81.

VIEIRA, R.A.; NONO, M. C. A. Characterization of titanium nitride thin films deposited by cathodic arc plasma technique on (AISI D6) tool steel. In: INTERNATIONAL LATIN-AMERICAN CONFERENCE ON POWDER TECHNOLOGY, 4., 2003, Guarujá. **Abstract...** 2003. p. 171.

NONO, M. C. A.; VIEIRA, R. A.; SILVA, C. R. M.; REIS, D. A. P.; OLIVEIRA, A. C. C.; DEUS, N. M.; YASSUDA, I. S. Ciência e Engenharia de Superfícies e Interfaces de Sólidos. In: SEMANA DA ENGENHARIA, ARQUITETURA E URBANISMO, 5., São José dos Campos. **Livro de resumos...** 2003.

VIEIRA, R. A.; NONO, M. C. A. Microstructure and interface analyses of TiN thin films deposited on M2 speed steel substrate by cathodic arc technique. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON METASTABLE, MECHANICALLY ALLOYED AND NANOCRYSTALLINE MATERIALS, 10., 2003, Foz do Iguaçu. **Programs & Abstracts...** 2003. p. 111.

ALMEIDA, D. S.; SILVA, C. R. M.; NONO, M. C. A.; CAIRO, C. A. A.; VIEIRA, R. A. Modification in an electron beam furnace for obtention of thermal barrier coating by physical vapor deposition. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON METASTABLE, MECHANICALLY ALLOYED AND NANOCRYSTALLINE MATERIALS, 10., 2003, Foz do Iguaçu. **Program & Abstracts...** 2003. p. 40.

VIEIRA, R. A.; NONO, M. C. A. Nanohardness measurements of a TiN thin film deposited on a AISI D6 tool steel substrate and its interface studies. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON METASTABLE, MECHANICALLY ALLOYED AND NANOCRYSTALLINE MATERIALS, 10., 2003, Foz do Iguaçu. **Programs & Abstracts...** 2003. p. 126-127.

REIS, D. A. P.; PIORINO, F.; BARBOSA, M. J. R.; NONO, M. C. A.; SILVA, C. R. M.; VIEIRA, R. A. Study of the oxidation effect in the Ti-6Al-4V alloy surface in high temperature. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON METASTABLE, MECHANICALLY ALLOYED AND NANOCRYSTALLINE MATERIALS, 10., 2003, Foz do Iguaçu. **Programs & Abstracts...** 2003. p. 99.

VIEIRA, R. A.; NONO, M. C. A.; MATTOS, M. L. B. Nucleation and growth microstructural study of Ti films on 304 SS substrates. In: BRAZIL - MRS MEETING, 1., 2002, Rio de Janeiro, RJ. **Livro de resumos...** 2002. p. 234-234.

VIEIRA, R. A.; NONO, M. C. A.; CRUZ, N. C. Nanohardness of Ti Thin Film Deposited by Electron-Beam on 304 SS substrate and Its Interface. In: IBERO AMERICAN WORKSHOP ON NANOSTRUCTURES FOR APPLICATIONS IN MICRO AND OPTOELECTRONICS (NANO), 2., 2001, São José dos Campos, SP. **Livro de resumos...** 2001.

VIEIRA, R. A.; NONO, M. C. A. Nucleation study of CVD diamond films on titanium film-304 ss substrate by microwave plasma source. In: CONGRESSO DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE MICROSCOPIA E MICROANÁLISE, 18., 2001, Águas de Lindóia, SP. **Livro de resumos...** 2001.

APÊNDICE D

TRABALHOS SUBMETIDOS

VIEIRA, R. A.; NONO, M. C. A.; OLIVEIRA, I. C. AFM analyses of titanium nitride functional thin films deposited by magnetron sputtering on AISI M2 speed steel and AISI D6 tool steel. Aceito para ser apresentado no congresso SBMM 2005.

VIEIRA, R. A.; NONO, M. C. A.; OLIVEIRA, I. C.; NASCENTE, P. A. P.; MÖRSCHBÄCHER, M. J. Characterization of AlN and TiN functional thin films deposited by magnetron sputtering on AISI M2 speed steel and AISI D6 tool steel. Aceito para ser apresentado no congresso PTECH 2005.

APÊNDICE E

DEMAIS TIPOS DE PRODUÇÃO TÉCNICA

VIEIRA, R. A.; NONO, M. C. A. **AFM analyses of TiN thin films deposited on AISI M2 speed steel**. São José dos Campos: INPE, 2004. (INPE-11647-PRE/7028).

VIEIRA, R. A.; NONO, M. C. A. **AFM analyses of TiN thin films deposited on AISI D6 tool steel**. São José dos Campos: INPE, 2004. (INPE-11648-PRE/7029).

HWANG, M. K.; SILVA, C. R. M.; NONO, M. C. A.; VIEIRA, R. A. **Sinterização por prensagem a quente de SiC com adição de Al₂O₃ e concentrado de terras raras**. São José dos Campos: INPE, 2004. (INPE-11642-PRE/7023).

VIEIRA, R.A. **Caracterização de filmes finos e de suas interfaces por EDS (Espectrometria por energia dispersiva)**, 2002. (Apresentação de Seminário-INPE).

VIEIRA, R. A. **Estudo de modificações de superfície de aço inoxidável 304 com filmes poliméricos e de titânio para melhorar a aderência de filmes de diamante CVD**, 2002. (Apresentação de Seminário-INPE).

PUBLICAÇÕES TÉCNICO-CIENTÍFICAS EDITADAS PELO INPE

Teses e Dissertações (TDI)

Teses e Dissertações apresentadas nos Cursos de Pós-Graduação do INPE.

Manuais Técnicos (MAN)

São publicações de caráter técnico que incluem normas, procedimentos, instruções e orientações.

Notas Técnico-Científicas (NTC)

Incluem resultados preliminares de pesquisa, descrição de equipamentos, descrição e ou documentação de programa de computador, descrição de sistemas e experimentos, apresentação de testes, dados, atlas, e documentação de projetos de engenharia.

Relatórios de Pesquisa (RPQ)

Reportam resultados ou progressos de pesquisas tanto de natureza técnica quanto científica, cujo nível seja compatível com o de uma publicação em periódico nacional ou internacional.

Propostas e Relatórios de Projetos (PRP)

São propostas de projetos técnico-científicos e relatórios de acompanhamento de projetos, atividades e convênios.

Publicações Didáticas (PUD)

Incluem apostilas, notas de aula e manuais didáticos.

Publicações Seriadas

São os seriados técnico-científicos: boletins, periódicos, anuários e anais de eventos (simpósios e congressos). Constam destas publicações o Internacional Standard Serial Number (ISSN), que é um código único e definitivo para identificação de títulos de seriados.

Programas de Computador (PDC)

São a seqüência de instruções ou códigos, expressos em uma linguagem de programação compilada ou interpretada, a ser executada por um computador para alcançar um determinado objetivo. São aceitos tanto programas fonte quanto executáveis.

Pré-publicações (PRE)

Todos os artigos publicados em periódicos, anais e como capítulos de livros.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)