

**UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL**  
**ÁREA DE CONHECIMENTO DE CIÊNCIAS EXATAS**  
**E ENGENHARIAS**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE**  
**PROCESSOS E TECNOLOGIAS**

**INFLUÊNCIA DA PRESSÃO PARCIAL DE NITROGÊNIO E DA**  
**TENSÃO DE POLARIZAÇÃO DO SUBSTRATO DURANTE PROCESSO**  
**PVD NA APLICAÇÃO DE REVESTIMENTO SOBRE O AÇO RÁPIDO**  
**M2**

**Fernando Spanholi Teles**

Caxias do Sul, 2026

**Fernando Spanholi Teles**

**INFLUÊNCIA DA PRESSÃO PARCIAL DE NITROGÊNIO E DA  
TENSÃO DE POLARIZAÇÃO DO SUBSTRATO DURANTE PROCESSO  
PVD NA APLICAÇÃO DE REVESTIMENTO SOBRE O AÇO RÁPIDO  
M2**

Dissertação apresentada no Programa de Pós Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias da Universidade de Caxias do Sul, visando a obtenção de grau de mestre em Engenharia de Processos, orientado por Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Lilian V. Rossa Beltrami e co-orientado por Dr<sup>ª</sup>. Marielen Longhi

Caxias do Sul, 2026

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)  
Universidade de Caxias do Sul  
Sistema de Bibliotecas UCS - Processamento Técnico

T269i Teles, Fernando Spanholi

Influência da pressão parcial de nitrogênio e da tensão de polarização do substrato durante processo PVD na aplicação de revestimento sobre o aço rápido M2 [recurso eletrônico] / Fernando Spanholi Teles. – 2026.

Dados eletrônicos.

Dissertação (Mestrado) - Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias, 2026.

Orientação: Lilian Vanessa Rossa Beltrami.

Coorientação: Marielen Longhi.

Modo de acesso: World Wide Web

Disponível em: <https://repositorio.ucs.br>

1. Engenharia de produção. 2. Ferramentas de corte. 3. Engenharia de superfícies. 4. Revestimentos. I. Beltrami, Lilian Vanessa Rossa, orient. II. Longhi, Marielen, coorient. III. Título.

CDU 2. ed.: 658.5

Catalogação na fonte elaborada pela(o) bibliotecária(o)  
Carolina Machado Quadros - CRB 10/2236

**Fernando Spanholi Teles**

**INFLUÊNCIA DA PRESSÃO PARCIAL DE NITROGÊNIO E DA  
TENSÃO DE POLARIZAÇÃO DO SUBSTRATO DURANTE PROCESSO  
PVD NA APLICAÇÃO DE REVESTIMENTO SOBRE O AÇO RÁPIDO**

**M2**

Dissertação apresentada no Programa de Pós Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias da Universidade de Caxias do Sul, visando a obtenção de grau de mestre em Engenharia de Processos, orientado por Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Lilian V. Rossa Beltrami e co-orientado por Dr<sup>ª</sup>. Marielen Longhi

Orientador: Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Lilian V. Rossa Beltrami – Universidade de Caxias do Sul

Co-orientador: Dr<sup>ª</sup>. Marielen Longhi – Universidade de Caxias do Sul

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Amauri Hassui – Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP

Prof. Dr. Rodrigo Panosso Zeilmann – Universidade de Caxias do Sul - UCS

Prof. Dr. Matheus Poletto – Universidade de Caxias do Sul - UCS

## AGRADECIMENTOS

É difícil expressar aqui tudo e todos, que de alguma forma contribuíram ou que fizeram parte deste momento importante de minha vida. Muito obrigado por serem parte.

À minha orientadora, professora Dr<sup>a</sup>. Lilian Beltrami, pela paciência, ensinamentos e apoio.

À minha co-orientadora Dr<sup>a</sup>. Marielen Longhi, que sempre contribuiu com suas ideias e conhecimento.

À Universidade de Caxias do Sul, pela disponibilidade de sua estrutura de laboratórios e funcionários, em especial ao LCMIC-UCS e LCOR-UCS. À empresa Anton Paar Brasil pela cortesia de seu laboratório. À Prof. Dr<sup>a</sup>. Camila Baldasso que representa o programa de Pós-Graduação PGEPROTEC.

Um agradecimento em especial a empresa Sul Corte, em que trabalho, que me proporcionou a oportunidade deste mestrado, da utilização de seus laboratórios, equipamentos e materiais.

A minha amada família, Bruna que me apoia sempre nas minhas escolhas, ao Francisco que sempre curioso, perguntava o que eu estava escrevendo e pela paciência para ouvir os “tec-tec” do teclado e a Mel (gata) que sempre estivera por perto, muitas vezes no colo ou em cima do teclado.

Aos meus pais, Erci e Leonice, por serem meus maiores exemplos de ser humano e por estarem sempre presentes com muito amor.

Aos amigos que dividi de alguma forma as dificuldades, assuntos e conversas sobre o tema.

Aos amigos que fiz durante as idas e vindas da universidade, Francisco, César, Camila e Mariana.

Todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho, minha gratidão.

*"Foi o tempo  
que dedicaste à tua rosa que a fez tão importante"*

Antoine de Saint-Exupéry

# SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b>	<b>3</b>
2.1	OBJETIVO GERAL	3
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
<b>3</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b>	<b>4</b>
3.1	FERRAMENTAS DE CORTE	4
3.1.1	<b>Importância dos revestimentos nas ferramentas de corte</b>	<b>4</b>
3.1.2	<b>Mercado de serras circulares</b>	<b>7</b>
3.2	ENGENHARIA DE SUPERFÍCIE	9
3.2.1	<b>Processo de nitretação</b>	<b>11</b>
3.2.2	<b>Processo de PVD</b>	<b>12</b>
3.2.3	<b>Interação plasma-superfície</b>	<b>19</b>
3.2.3.1	Potenciais <i>Sheath</i> e auto-polarização	19
3.2.3.2	Crescimento do grão	20
3.2.3.3	Macropartículas ( <i>Droplets</i> )	22
<b>4</b>	<b>METODOLOGIA</b>	<b>26</b>
4.1	MATERIAIS UTILIZADOS	27
4.2	PROCESSO	27
4.2.1	<b>Preparação das amostras</b>	<b>27</b>
4.2.2	<b>Processo de revestimento</b>	<b>28</b>
4.3	CARACTERIZAÇÃO	30
4.3.1	<b>Estrutura</b>	<b>30</b>
4.3.1.1	Difração de raio X (DRX)	30
4.3.1.2	Espectroscopia	30
4.3.1.3	Taxa de deposição e espessura de camada	31
4.3.1.4	Rugosidade	32
4.3.1.5	Morfologia da superfície e defeitos	32
4.3.2	<b>Propriedades</b>	<b>33</b>
4.3.2.1	Análise de dureza e módulo de elasticidade	33
4.3.2.2	Análise de adesão usando ensaio de indentação VDI 3198	33
4.3.3	<b>Desempenho</b>	<b>34</b>
4.3.3.1	Tribológico	34
4.3.3.2	Ensaio eletroquímico para análise de corrosão	35
<b>5</b>	<b>RESULTADO E DISCUSSÕES</b>	<b>36</b>
5.1	ESTRUTURA FÍSICA do revestimento	36
5.1.1	<b>Difração de raio X (DRX)</b>	<b>36</b>
5.1.2	<b>Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)</b>	<b>41</b>

5.1.3	Taxa de deposição e espessura da camada.....	43
5.1.4	Rugosidade.....	45
5.1.5	Morfologia da superfície e defeitos .....	47
5.2	PROPRIEDADES FÍSICAS .....	52
5.2.1	Dureza e módulo de elasticidade.....	52
5.2.2	Adesão.....	55
5.3	DESEMPENHO DOS REVESTIMENTOS .....	58
5.3.1	Tribologia.....	58
5.3.2	Corrosão.....	63
6	SÍNTESE E INTEGRAÇÃO DOS RESULTADOS .....	65
7	CONCLUSÃO .....	71
	REFERÊNCIAS .....	72

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Diferentes taxas de deposição para processos de PVD. (adaptado MARTIN, 2010). .....	16
Tabela 2. Identificação das amostras. ....	28
Tabela 3. Rugosidade obtida para as amostras de M2 sem revestimento. ....	28
Tabela 4. Valores da largura total à meia altura $\beta$ , do tamanho médio de grão D calculados para cada amostra. ....	39
Tabela 5. Proporção íon-átomo $J_i / J_d$ e fase preferencial das amostras. ....	40
Tabela 6. Resultado da medição de rugosidade das amostras em $S_a$ e $S_z$ . ....	46
Tabela 7. Resultado da contagem de defeitos pelo software ImageJ. ....	48
Tabela 8. Valores encontrados do ensaio de nanoindentação para as amostras. ....	53
Tabela 9. Classificação da adesão dos revestimentos de acordo com a norma VDI3198. ....	57
Tabela 10. Valores médios do coeficiente de atrito das amostras. ....	59
Tabela 11. Temperatura instantânea calculada e coeficiente de atrito. ....	61
Tabela 12. Valores obtidos do ensaio de corrosão das diferentes amostras. ....	63

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Propriedades tribológicas importantes em diferentes zonas da superfície revestida (adaptado de HOLMBERG <i>et al.</i> , 2009).....	10
Figura 2. Técnicas de PVD. (a) evaporação a vácuo, (b) e (c) deposição por <i>Sputter</i> , (d) Deposição por arco Catódico, (e) revestimento iônico a plasma com fonte térmica, (f) revestimento iônico com fonte <i>Sputter</i> , (g) revestimento iônico a arco e (h) deposição assistida por feixes de íons (IBAD). (adaptado MATTOX, 2010). ....	13
Figura 3. Foto dos pontos de arco se movendo ao longo de um cátodo cilíndrico de Al. (adaptado de AUSHEVA <i>et al.</i> 2007). ....	14
Figura 4. Ilustração esquemática da geração de partículas ativas em um plasma e sua interação com o substrato polarizado negativamente. Entre eles: íons negativos (-), radicais (R), partículas excitadas (*), fótons (hv), moléculas compostas (CM) e neutros rápido (FN). (adaptado de MARTIN, 2010). ....	17
Figura 5. Diagrama esquemático mostrando a variação da estrutura cristalina de AlCrN em função do aumento do percentual de Al. (adaptado de VETTER <i>et al.</i> , 2021). ....	18
Figura 6. Modelo de zona de estrutura do revestimento, segundo Anders, para crescimento de filme fino; A temperatura generalizada $T^*$ , fluxo de energia normalizado $E^*$ e a espessura líquida $t^*$ . Os contornos entre as regiões são graduais, sendo somente ilustrativas. Os valores dos eixos são somente orientativos. (Adaptado de ANDERS, 2010).....	22
Figura 7. Exemplo de formação de cratera de erosão e macropartículas por um ponto catódico; imagem de microscópio eletrônico de varredura tirada após um arco de 10 ns em molibdênio. (adaptado de ANDERS, 2008). ....	23
Figura 8. Fluxograma da metodologia de desenvolvimento do projeto. ....	26
Figura 9. Esquema de uma câmara de CAE. (adaptado de GARCIA <i>et al.</i> , 2018). ....	29
Figura 10. Sistema de calota esférica. (Adaptado de GIURLANI <i>et al.</i> , 2020). ....	31
Figura 11. Princípio do ensaio de indentação VDI 3198. (VIDAKIS <i>et al.</i> , 2003). ....	33
Figura 12. Ensaio tribológico, a) foto do tribômetro Anton Paar, b) ilustração do funcionamento do processo “ <i>ball-on-disk</i> ”. (adaptado de OZIMINA <i>et al.</i> , 2019). ....	34
Figura 13. Padrão de difração de raio X das amostras. ....	37
Figura 14. Percentual dos elementos presentes das amostras.....	42
Figura 15 - Valores de espessura de camada e taxa de deposição encontrados. ....	43
Figura 16 - Valor da espessura dos revestimentos e suas orientações dos planos preferenciais. ....	45
Figura 17. Rugosidade versus a taxa de deposição. ....	46
Figura 18. Relação do número de defeito e a rugosidade das superfícies. ....	49
Figura 19. Ilustrações esquemáticas do carregamento e movimento das macropartículas no plasma Sheath (adaptado HUANG <i>et al.</i> , 2003). ....	50
Figura 20. Imagens MEV da superfície de cada amostra. ....	51
Figura 21. (a) Esquema de uma seção transversal de um nódulo; a forma depende principalmente da distribuição do fluxo dos átomos incidentes (adaptado de PANJAN <i>et al.</i> , 2020); (b) Imagem MEV transversal de uma fratura do revestimento, mostrando um defeito nodular vertical típico (o autor, 2025). ....	52
Figura 22. Dureza HIT e módulo de elasticidade E encontrado nas amostras. ....	55
Figura 23. Micrografia da indentação das amostras conforme norma VDI 3198. ....	56
Figura 24. Valores do coeficiente de atrito do ensaio <i>ball-on-disc</i> para as diferentes amostras. ....	58

Figura 25. Micrografia das trilhas de desgaste do ensaio <i>ball-on-disk</i> para as diferentes amostras.....	60
Figura 26. Valores da taxa de desgaste calculada para diferentes amostras.....	62
Figura 27 - Síntese dos dados através da matriz de correlação de Pearson.....	69

## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

°	Graus
°/min	Graus por minuto
°C	Graus Celsius
A	Ampère
Å	Ângstron
Å/min	Ângstron por minuto
Å/s	Ângstron por segundo
at. %	Percentual atômico
bias	Tensão de polarização do substrato
CA	Corrente Alternada
CAE	Evaporação por Arco Catódico
cfc	Cúbica de face centrada
CVD	Deposição química de vapor
DC	Corrente Contínua
DRX	Difração de Raios X
DZE	Diagrama de Zona de Estrutura
$E_{\text{corr}}$	Potencial de corrosão
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva
$E_i$	Energia cinética dos elétrons
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
eV	Elétron Volt
GPa	Giga Pascal
HiPIMS	Pulverização Magnetron por Impulsos de Alta Potência
HRc	Dureza <i>Rockwell C</i>
HSS	Aço rápido
Hz	Hertz
IBAD	Deposição Assistida por Feixe de Íons
$I_{\text{corr}}$	Corrente de corrosão
K	Kelvin
kHz	Quilo-Hertz

Ks <sup>-1</sup>	Kelvin por segundo
kV	Quilo-Volt
kx	Magnitude de ampliação quilo-vezes
LCMIC	Laboratório Central de Microscopia
mA	Miliampère
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
mm	Milímetros
mN	Mili-Newton
N	Newton
nm	Nanômetro
ns	Nanosegundo
OCP	Potencial de Circuito Aberto
ODS	Objetivos do Desenvolvimento Sustentável
Pa	Pascal
PVD	Deposição física de vapor
Ra	Rugosidade média
rad	Radianos
Rp	Resistência a polarização
rpm	Rotações por minuto
Rz	Rugosidade média das alturas máximas
SEM	<i>Scanning Electron Microscopy</i>
UCS	Universidade de Caxias do Sul
V	Volt
W/mK	Watt por metro Kelvin
WC	Carbeto de Tungstênio
XRD	<i>X-ray Diffraction</i>
θ	Ângulo de difração
µm	Micrômetro
Ωcm <sup>2</sup>	Ohm centímetro quadrado

## RESUMO

Os revestimentos PVD “*Physical vapor deposition*”, são amplamente usados em diversas aplicações, devido à suas propriedades e devido à diversidade de materiais que podem ser utilizados, dentre eles destacam-se o Titânio (Ti), Cromo (Cr), Alumínio (Al), que combinados a gases reagentes como por exemplo o Nitrogênio (N<sub>2</sub>) o Acetileno (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) e o Oxigênio (O<sub>2</sub>). Uma das principais aplicações destes revestimentos, está na indústria de ferramentas de corte, que se utiliza das diversas propriedades dos revestimentos, para obter desempenho e maiores velocidade de corte durante a usinagem. Estes revestimentos, depositados aos materiais, como o aço rápido, o metal duro entre outros, desempenham um grande papel no desenvolvimento de processos mais eficientes e rápidos. Ao longo das últimas décadas, esforços foram aplicados no desenvolvimento de novas técnicas e de novas formas de deposição, entre elas destaca-se a deposição por arco catódico CAE. Esta técnica permite deposições com alta taxa de ionização e alta energia. Porém existem também as desvantagens, como o alto grau de defeitos, como crateras e macropartículas. Equipamentos cada vez mais modernos e técnicas, estão sendo desenvolvidas anualmente, tentando resolver estas desvantagens. Uma destas formas é alterando parâmetros do processo, que podem variar desde a limpeza iônica “*etching*”, até as variáveis durante o processo construtivo do revestimento, como a pressão do gás reativo, a temperatura do substrato, a tensão de polarização do substrato, distância entre o substrato e o catodo entre outros. Desta forma, entender como o processo ocorre e como os revestimentos reagem a estas modificações são importantes para o desenvolvimento de diferentes características nos revestimentos. O objetivo deste estudo é obter e caracterizar filmes de Nitreto de Alumínio Cromo – AlCrN, variando a pressão do gás reagente nitrogênio N<sub>2</sub> e a polarização do substrato, observando a reação dos revestimentos frente a estes parâmetros. As amostras foram preparadas em aço rápido M2, com três diferentes combinações de pressão parcial de N<sub>2</sub> (2Pa, 4Pa e 6Pa) e duas diferentes tensões de polarização do substrato (-40V e -100V). Assim, as amostras foram estudadas por meio de difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) com mapeamento por espectroscopia de energia dispersiva (EDS). Também foi feita a medida da espessura da camada dos revestimentos pela técnica de Calotest. A rugosidade foi obtida por meio de um rugosímetro de contato. As amostras foram submetidas a um ensaio de nanoindentação para obtenção das propriedades físicas. A adesão, foi usada a técnica VDI3198 de indentação para uma avaliação qualitativa dos revestimentos. O ensaio tribológico foi obtido usando a técnica *ball-on-disk*, assim como um ensaio para comportamento eletroquímico de polarização potencio dinâmica. Verificou-se que as variáveis estudadas, quando comparadas entre si nas diferentes amostras, tiveram relevante mudanças em suas propriedades físicas, tais como as espessuras obtidas entre 2 e 6 µm, a dureza que teve seu maior valor em 33,8 GPa para o revestimento de 2Pa100V e a rugosidade que variou entre 0,1 a 0,04 Ra. Amostras com mais alta pressão de nitrogênio, tiveram uma maior intensidade no plano cristalográfico [200]. Todos os revestimentos tiveram uma boa adesão e boa coesão. Com base nos dados da pesquisa, pode se afirmar que é possível obter diferentes características em um revestimento, alterando seus parâmetros de pressão parcial de N<sub>2</sub> e a tensão de polarização do substrato. Características estas que podem ser selecionadas estrategicamente, para a aplicação em ferramentas de corte.

**Palavras-chave:** PVD, CAE, nitrogênio, substrato, AlCrN.

## ABSTRACT

PVD (Physical Vapor Deposition) coatings are widely used in several applications due to their properties and the diversity of materials that can be utilized. Among them, Titanium (Ti), Chromium (Cr), and Aluminum (Al) stand out, which are combined with reactive gases such as Nitrogen (N<sub>2</sub>), Acetylene (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) and Oxygen (O<sub>2</sub>). One of the main applications of these coatings is in the cutting tool industry, which uses their diverse properties to achieve higher performance and faster cutting speeds during machining. These coatings, when deposited onto materials such as high-speed steel (HSS) and cemented carbide, among others, play a major role in developing more efficient and faster processes. Over the last decades, significant efforts have been made to develop new techniques and deposition methods, among which Cathodic Arc Evaporation (CAE) stands out. This technique allows depositions with a high ionization rate and high energy. However, there are also disadvantages, such as a high degree of defects, including craters and macroparticles. Increasingly modern equipment and techniques are being developed annually to overcome these drawbacks. One approach is by altering process parameters, which can range from ionic cleaning (etching) to variables during the coating synthesis process, such as reactive gas pressure, substrate temperature, substrate bias voltage, and the distance between the substrate and the cathode, among others. Therefore, understanding how the process occurs and how the coatings react to these modifications is important for developing different coating characteristics. The objective of this study is to synthesize and characterize Aluminum Chromium Nitride (AlCrN) films by varying the nitrogen (N<sub>2</sub>) reactive gas pressure and the substrate bias, observing the coatings' behavior in response to these parameters. The samples were prepared on M2 high-speed steel using three different combinations of N<sub>2</sub> partial pressure (2 Pa, 4 Pa, and 6 Pa) and two different substrate bias voltages (-40 V and -100 V). Thus, the samples were analyzed using X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) with energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) mapping. The coating layer thickness was also measured using the Calotest technique. Roughness was obtained using a stylus profilometer. The samples were subjected to a nanoindentation test to determine their physical properties. For adhesion, the VDI 3198 indentation technique was used for a qualitative evaluation of the coatings. Tribological testing was conducted using the ball-on-disk technique, as well as a potentiodynamic polarization test to evaluate electrochemical behavior. It was found that the studied variables, when compared among the different samples, led to significant changes in their physical properties, such as thicknesses obtained between 2 and 6 μm, hardness which reached its highest value at 33.8 GPa for the 2Pa100V coating, and roughness which varied between 0.1 and 0.04 Ra. Samples with higher nitrogen pressure showed greater intensity in the [200] crystallographic plane. All coatings exhibited good adhesion and cohesion. Based on the research data, it can be stated that it is possible to obtain different characteristics in a coating by altering its N<sub>2</sub> partial pressure and substrate bias voltage parameters. These characteristics can be strategically selected for applications in cutting tools.

**Keywords:** PVD, CAE, nitrogen, substrate, AlCrN.

# 1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, muitos métodos de revestimento têm sido utilizados para aprimorar as características tribológicas de ferramentas de corte, tais como a nitretação a plasma/gás, a nitretação a laser, a implantação iônica por imersão em plasma e a deposição física a vapor. Dentre estes, a deposição física a vapor, do inglês “*Physical Vapor Deposition*” (PVD) é uma técnica amplamente aplicada, no uso de plasma ionizado para depositar filmes utilizando baixas temperaturas, em comparação as demais técnicas, e que causa menos danos ao substrato (CHEN *et al.*, 2020).

Plasmas estão sendo usados extensivamente na indústria em geral. Processos de deposição de filmes estão sendo desenvolvidos e novas tecnologias foram adaptadas aos processos convencionais. O mercado e as aplicações para revestimentos de filmes também aumentaram, particularmente nos campos biomédico, de telas e de energia. O termo filme fino é, em geral, utilizado para revestimentos usados para modificar e aumentar a funcionalidade de uma superfície ou substrato (MARTIN, 2010).

O processo de PVD, baseado na condensação de um material vaporizado, pode ocorrer utilizando diferentes fontes de aquecimento, incluindo resistência, indução, feixe de elétrons e arco catódico. O modelo de PVD com sistema evaporativo por arco catódico, do inglês “*Cathodic Arc Evaporation*” (CAE), se torna atrativo à indústria, promovendo alta versatilidade, alta ionização, flexibilidade na configuração dos catodos e alta taxa de deposição (MUHAMMED *et al.*, 2024).

Os revestimentos comerciais mais comuns são os nitretos a base de titânio e cromo. O nitreto de cromo (CrN) é caracterizado por ter maior resistência a altas temperaturas em comparação com nitreto de titânio (TiN) (GILEWICZ *et al.*, 2021). Estes revestimentos se destacam como potenciais revestimentos cerâmicos, devido à sua alta dureza, estabilidade química e resistência à corrosão. Muitos esforços tem se aplicado para aumentar sua tenacidade, adicionando outros materiais, como o Ti, Al, Zr e V. (YANG *et al.*, 2024).

Atualmente, os revestimentos duros de nitreto de cromo (CrN) e o nitreto de alumínio (AlN), tem sido dois tipos representativos, sendo largamente utilizados em ferramentas (LI *et al.*, 2020). Estes revestimentos são recomendados para eliminar lubrificantes e/ou líquidos refrigerantes em processos tecnológicos (TÖNSHOFF *et al.*, 1997). Em relação a fatores econômicos e ecológicos, isso se alinha com os objetivos de desenvolvimento sustentável (ODS) 9 na melhora das capacidades tecnológicas e de inovação, e 12 na redução de geração de resíduos.

Estudos recentes reportaram aumentos de dureza, resistência a corrosão e características tribológicas nos revestimentos com adição de alumínio na ordem de 70 a 75%, onde a estrutura cúbica de face centrada (cfc) é predominante (TANG *et al.*, 2020). Nitretos com um alto percentual de alumínio são populares devido à suas propriedades, principalmente em aplicações de alta temperatura (FOX-RABINOVICH *et al.*, 1996; PALDEY *et al.*, 2003; RICHTER, 2005; ROMERO *et al.*, 2006).

Com a incansável busca de melhorar as características das ferramentas de corte, como a resistência ao desgaste, baixo coeficiente de atrito, baixa reatividade e a estabilidade térmica, muitos estudos mostram um grande impacto na composição, na estrutura e nas propriedades dos revestimentos de nitretos, somente com a variação da taxa de pressão do nitrogênio (DUBEY *et al.*, 2013; SHAN *et al.*, 2014; LI *et al.*, 2019; TANG *et al.*, 2020; SEYNSTAHL *et al.*, 2023; KUPRIN *et al.*, 2023).

Uma proporção apropriada de gás nitrogênio e argônio, representa um impacto na nucleação e na cinética de crescimento durante a construção do revestimento, e conseqüentemente, levando à modificação da microestrutura e das propriedades dos revestimentos. Dentre vários processos de deposição física à vapor (PVD), o processo de evaporação iônico por arco catódico (CAE), caracterizado por alta taxa de ionização, alta taxa de deposição e alta energia cinética e um controle de parâmetros conveniente, tem sido amplamente aceita como uma técnica promissora para a indústria de revestimentos cerâmicos (LI *et al.*, 2019).

Segundo Warcholinski e Gilewicz (2013), um outro parâmetro importante na construção do revestimento, é a tensão de polarização do substrato (bias), que resulta na mudança de mobilidade dos átomos, durante a formação do plasma, e conseqüentemente nas características morfológicas do revestimento.

Em meio a grande variedade de técnicas de aprimoramento tribológico, fica evidente a importância do constante desenvolvimento dos processos de revestimentos, já amplamente utilizados, que surgiram como uma fonte promissora, oferecendo alto desempenho e custo-benefício, principalmente na indústria de ferramentas. Diante disso, este estudo busca compreender o processo CAE e suas variáveis e propor possíveis soluções, para a aplicação de revestimentos em ferramentas de corte, especificamente em lâminas de serras, onde existe muito pouco estudo e/ou divulgação, buscando iniciar o entendimento de técnicas, de parâmetros e resultados adequados à diferentes finalidades de aplicação, trazendo assim, maior eficiência e autonomia para este setor da indústria nacional.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar e entender a influência da pressão parcial de gás nitrogênio e da tensão de polarização do substrato (bias), na construção e nas características do revestimento PVD de  $Al_{64}Cr_{36}N$ , depositados pelo processo CAE em substrato de aço rápido M2 (HSS), com o objetivo de buscar opções de revestimentos com diferentes características estruturais, de propriedades e de desempenho, importantes no desenvolvimento de ferramentas de corte.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Processo: Alterar a pressão parcial do gás reativo nitrogênio e também a tensão de polarização do substrato, no processo de deposição PVD para o revestimento de AlCrN, em amostras de HSS, na busca de obter diferentes características deste revestimento.
- Estrutura: Avaliar a influência das alterações propostas no processo de PVD, nas características estruturais e morfológicas do revestimento, intrínsecas ao processo, como a taxa de deposição, espessura de camada, a qualidade da superfície e seus defeitos, a composição e a rugosidade.
- Propriedades: A partir das estruturas obtidas, avaliar as mudanças nas propriedades mecânicas destes revestimentos, como a dureza e a adesão obtidas para cada parâmetro.
- Desempenho: Obter dados de propriedades tribológicas e funcionais dos revestimentos como o desgaste, coeficiente de atrito, módulo de elasticidades e resistência a corrosão.

### **3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA**

#### **3.1 FERRAMENTAS DE CORTE**

##### **3.1.1 Importância dos revestimentos nas ferramentas de corte**

As variáveis do processo produtivo de fabricação como um todo, são afetadas pelo desgaste, entre eles os tempos de fabricação, os custos das ferramentas, de máquinas e mão de obra. O desgaste, por sua vez, está diretamente ligado às propriedades dos materiais das ferramentas de corte. O desenvolvimento no setor de materiais para ferramentas de corte está, portanto, longe de ser concluído. Portanto, busca-se constantemente aprimorar os materiais já estabelecidos, bem como descobrir novos materiais para o uso na fabricação de ferramentas de corte. Os materiais para ferramentas de corte devem ter as seguintes propriedades:

- dureza e resistência à compressão: a dureza garante que a ferramenta penetre no material sem se deformar. Já a resistência à compressão suporta a pressão exercida durante o corte;
- resistência à flexão e tenacidade: enquanto a dureza torna o material "rígido", a tenacidade permite que ele absorva impactos, especialmente em cortes interrompidos.
- resistência de aresta/gume: é a capacidade de manter o fio de corte afiado e íntegro.
- força de ligação interna: fundamental em materiais compostos ou revestidos (como o Carbetto de Tungstênio), garantindo que os grãos do material e as camadas de revestimento permaneçam unidos sob estresse mecânico.
- resistência a altas temperaturas: manter a integridade e rigidez mesmo estando submetido a altas temperaturas;
- resistência à oxidação: suporta reações com o oxigênio;
- baixa propensão à difusão e adesão: é a estabilidade química ou barreira química;
- resistência à abrasão: é a capacidade de resistir ao atrito constante entre a peça e a ferramenta;

- comportamento de desgaste previsível: é a previsibilidade, significa que o desgaste ocorre de forma linear e constante.

Se considerarmos todas essas características simultaneamente, nos deparamos com a exigência do material “ideal”. No entanto, não existe um material que unifique todas estas propriedades necessárias. Uma razão para isso, por exemplo, é a oposição física entre dureza e tenacidade.

Os desenvolvimentos no setor de materiais para ferramentas de corte estão se concentrando na otimização e modificação da composição química, métodos de fabricação, geometria e revestimentos, a fim de ampliar as áreas de aplicação de materiais e ferramentas de corte de acordo com os requisitos da produção moderna (KLOCKE, 2011).

É do conhecimento comum que as ferramentas de corte, devem ser mais duras do que o material a ser usinado. Além disso, devido ao alto calor gerado durante o processo de usinagem, as ferramentas são submetidas a temperaturas muito altas, que causam estresse térmico. As altas temperaturas podem levar ao desgaste da ferramenta, levando a um acabamento superficial de má qualidade. Estas são algumas das ineficiências das ferramentas, que são objeto de revestimento. Assim, o revestimento é importante para melhorar as propriedades do material da ferramenta, aumentando sua proteção contra as condições extremas de desgaste, durante a usinagem (MWEMA *et al.*, 2022).

Segundo Le Coustumer *et al.* (2012), o conceito de filme fino ou filmes espessos, é determinado pelos processos usados para a formação do filme. Filmes finos são depositados em um substrato por processos como evaporação a vácuo, pirólise ou pulverização catódica. Em contraste, filmes espessos são depositados como uma “pasta”, com subsequente queima em alta temperatura, para fundir essa “pasta” em sua forma final.

Já Chopra *et al.* (2004), traz outra definição de filmes finos:

Um filme fino é um material criado *ab initio* pelos processos aleatórios de nucleação e crescimento de espécies atômicas, iônicas e moleculares que se condensam/reagem individualmente sobre um substrato. As propriedades estruturais, químicas, metalúrgicas e físicas desse material dependem fortemente de um grande número de parâmetros de deposição e também podem ser dependentes da espessura. Filmes finos podem abranger uma faixa considerável de espessura, variando de alguns nanômetros a dezenas de micrômetros e, portanto, são mais bem definidos em termos dos processos de construção do que da espessura (CHOPRA *et al.*, 2004).

Considera-se que os filmes finos atuam como a ponte entre a monocamada e o substrato. Não existem regras rígidas que permitam classificar filmes como espessos ou finos, mas eles têm

a característica de que pelo menos uma de suas dimensões é pequena, de modo que a relação superfície/volume aumenta e pelo menos algumas das propriedades não são mais independentes do volume. Pode-se considerar filmes finos, como propriedades superficiais e/ou próximas à superfície que sejam nitidamente diferentes das propriedades do substrato, e que ofereçam ao engenheiro uma nova e importante oportunidade no uso de novos materiais, como por exemplo a deposição de alumínio ou cromo em superfícies de polímeros ou pela deposição de um revestimento duro de nitreto de titânio em brocas (HARSHA, 2006).

Atualmente, recomenda-se eliminar líquidos de resfriamento e lubrificação de processos tecnológicos, devido a fatores econômicos e ecológicos. Ferramentas com revestimento são usadas na grande maioria das operações de usinagem de metais. Os revestimentos mais comumente usados são baseados em nitreto de titânio e nitreto de cromo (AIZIKOVICH *et al.*, 2011; BOBZIN *et al.*, 2017; GILEWICZ *et al.*, 2019 (A)). Revestimentos melhoram a resistência ao desgaste das ferramentas de corte (SÁNCHEZ-LÓPEZ *et al.*, 2014; DENG *et al.*, 2020). Eles têm alta dureza (CHEN *et al.*, 2020; JÄGER *et al.*, 2020), e um coeficiente de atrito relativamente baixo (KUDISH *et al.*, 2016; PANJAN *et al.*, 2021), boa adesão ao substrato (KUDISH *et al.*, 2016; JOKAR *et al.*, 2019), estabilidade química e resistência à corrosão (SABITZER *et al.*, 2016; JÄGER *et al.*, 2020). Também foi demonstrado que os revestimentos podem reduzir o calor gerado no processo de corte, devido ao atrito e, assim, aumentar a durabilidade das ferramentas (DENG *et al.*, 2020).

Mwema *et al.* (2022) cita algumas funções dos filmes finos em ferramentas de corte:

- Melhorar a dureza: Materiais como o aço, podem tender a ser muito macios para uma aplicação eficaz como ferramenta de corte. Altas temperaturas de usinagem podem contribuir para o amolecimento do material da ferramenta. Nestes casos, é essencial revestir a ferramenta de corte, com um material que melhore sua dureza e aumente a vida;
- Melhorar as propriedades tribológicas: O corte envolve contato abrasivo, entre uma ferramenta e uma peça de trabalho e, como tal, envolve alto atrito. Durante a usinagem, as ferramentas sofrem desgaste devido a este alto atrito. Os materiais de revestimento atuam para proteger o material da ferramenta contra o desgaste. Os revestimentos também são usados para melhorar as propriedades lubrificantes da ferramenta, evitando o aparecimento de adesão;

- Melhorar as propriedades térmicas: São utilizados materiais com baixa condutividade térmica, para melhorar as propriedades térmicas da ferramenta de corte. Estes materiais atuam essencialmente, para afastar o calor da aresta de corte;
- Melhorar a estabilidade química: O material das ferramentas de corte, podem reagir com a superfície do material a ser usinado, ou mesmo com os refrigerantes de corte. Isto pode causar uma corrosão química, reduzindo assim a vida útil da ferramenta. Revestimentos quimicamente inertes, como boreto de titânio, são empregados para dar estabilidade química. Enquanto o revestimento estiver intacto, a ferramenta de corte está protegida contra a corrosão;
- Outras funções dos revestimentos em ferramentas de corte incluem, melhorar a resistência à fadiga, resistência à fratura, resistência à compressão, resistência à deformação por rigidez, e resistência à flexão.

Autores como Kazmanli *et al.* (2003), Cai *et al.* (2011), Chokwatvikul *et al.* (2011), Dubey *et al.* (2013), Warcholinski *et al.* (2013), Chang *et al.* (2021), Warcholinski *et al.* (2021), Kuprin *et al.* (2023), observaram variações em propriedades, como a dureza, adesão, módulo de elasticidade, desgaste, rugosidade, morfologia, defeitos e espessuras, com a variação de parâmetros como a pressão parcial do nitrogênio. Também observaram variações nas propriedades com a alteração do parâmetro da tensão de polarização do substrato (bias), em revestimentos como TiAlN, AlTiN, AlCrBN, ZrWN, VN, MoN, AlTiN/CrTiSiN, CrN, que são diretamente influenciados pelas reações entre a interação do plasma, com a superfície do substrato.

### 3.1.2 Mercado de serras circulares

De acordo com o relatório “*Saw Blades Market Size, Share, Trends and Forecast by Product Type, Application, and Region, 2025-2033*” (2024), o mercado global de lâminas de serra foi avaliado em US\$ 16,50 bilhões em 2024. Estima-se que o mercado alcance US\$ 22,23 bilhões até 2033, apresentando uma taxa de crescimento anual de 3,33% durante o período de 2025 a 2033. A região Ásia-Pacífico domina atualmente o mercado, detendo uma participação significativa de mais de 42% em 2024. O crescimento da construção civil e do desenvolvimento de infraestrutura, o aumento da automação na marcenaria e na fabricação de móveis, e os avanços

na tecnologia de materiais para o desenvolvimento de materiais compósitos avançados que exibem resistência superior são alguns dos principais fatores que impulsionam o mercado de lâminas de serra. Segundo estimativas, 15% do custo das peças produzidas no mundo é por conta de ferramenta de corte em geral (PAZCO *et al.*, 2021).

Pesquisadores estimam que a otimização dos processos de corte, aumentará significativamente a eficiência da produção, reduzindo os custos de produção. Neste sentido muitos estudos são voltados ao tema (ARTAMONOV *et al.*, 2017; KOZLOV *et al.*, 2017; ERENKOV *et al.*, 2018; GRECHISHNIKOV *et al.*, 2019; GRUBYI *et al.*, 2020). Uma maneira de aumentar significativamente a eficiência do corte, é aumentar a vida útil das ferramentas, utilizando tecnologias da engenharia de superfície principalmente.

Segundo Martin (2010), desde meados da década de 90, a utilização e desenvolvimento dos nano revestimentos explodiram, tendo seu uso aplicado em energia fotovoltaica, conversão de energia, eficiência energética, monitores biomédicos, farmacêuticos, telas, tecnologias tribológicas e revestimentos resistentes à corrosão. Os investimentos em pesquisa e desenvolvimento em engenharia de superfície são extremamente caros, podendo um equipamento custar mais de USD 20 milhões. Só os EUA gastaram USD 24 bilhões em pesquisa e desenvolvimento em 2007 nesta área.

Os processos de usinagem crescem com as urgentes exigências de componentes industriais com alta qualidade. Como um dos pilares da indústria de manufatura moderna, as ferramentas de corte têm atraído ampla atenção em diversos setores, como aeroespacial, militar e automotivo (YOU *et al.*, 2020; MALAYATH *et al.*, 2022). Nos últimos anos, os setores industriais têm apresentado uma demanda crescente por materiais de difícil usinagem, incluindo principalmente ligas de alta temperatura, ligas de titânio, aços de ultra- resistência, materiais compósitos de fibra de carbono e cerâmicas (ZHAO *et al.*, 2021; NAVANEETHAN *et al.*, 2024). É inevitável que as ferramentas sejam seriamente danificadas durante o processo de usinagem destes materiais, pois existem vários desafios extremos, como alta temperatura, atrito, velocidade e impacto (ZENG *et al.*, 2005; WANG *et al.*, 2018). O uso de revestimentos de ferramentas melhora significativamente a dureza superficial da ferramenta, reduz a tensão residual e o coeficiente de atrito e produz uma barreira térmica para impedir o fluxo intenso de calor da zona de corte para o substrato da ferramenta, melhorando assim a precisão da usinagem e a qualidade da superfície, além de prolongar a vida útil da ferramenta, protegendo-a contra desgaste, adesão, difusão e oxidação (SKORDARIS *et al.*, 2017; DENG *et al.*, 2020; JIANG *et al.*, 2023). Portanto,

o desenvolvimento de tecnologias avançadas de revestimento atrai pesquisadores, empresas e fabricantes de todo o mundo.

Para Martin (2010), os produtos de engenharia de superfície aumentam e melhoram o desempenho, acrescentam funcionalidade, reduzem custos, melhoram a eficiência no uso de materiais e fornecem melhor desempenho. Em especial, os filmes finos oferecem, um enorme potencial:

- criação de produtos inteiramente novos e revolucionários na solução de problemas de engenharia anteriormente não resolvidos;
- funcionalidade melhorada dos produtos existentes; engenharia, medicina e decoração, produção de revestimentos nanoestruturados e nanocompósitos;
- conservação de materiais escassos;
- considerações ecológicas – redução da produção de efluentes e do consumo de energia.

Desta forma, fica evidente que a pesquisa e o desenvolvimento, que aumentem e melhorem a funcionalidade de ferramentas, são de extrema importância para o futuro, principalmente na otimização do uso dos recursos naturais, e da crescente demanda de produtividade de bens e serviços. Nesse contexto, a engenharia de superfície se destaca como uma área estratégica, pois permite modificar e aprimorar seletivamente as propriedades das superfícies dos materiais.

### 3.2 ENGENHARIA DE SUPERFÍCIE

A engenharia de superfície se caracteriza pela modificação das propriedades da superfície ou de regiões próximas a ela de maneira requerida. A engenharia de superfície envolve um processo de sobreposição ou um processo de modificação da superfície. No processo de sobreposição, um material é adicionado à superfície do substrato, e esta não é detectável, como exemplo dos revestimentos. Já os processos de modificação da superfície, alteram as propriedades da superfície, mas o substrato se mantém presente na superfície. Isso envolve técnicas de sobreposição ou de modificação, como o exemplo da nitretação (MATTOX, 2010).

As superfícies desempenham um papel importante, em um número notavelmente grande de processos, fenômenos e materiais de importância tecnológica. Isso inclui: catálise, corrosão, passivação e ferrugem; adesão; tribologia, atrito e desgaste; fratura frágil de metais e

cerâmicas; microeletrônica; compósitos; tratamentos de superfície de polímeros e plásticos; revestimentos protetores; supercondutores; e reações de superfície de todos os tipos com gases, líquidos ou outros sólidos. As superfícies em questão nem sempre são externas; processos que ocorrem em superfícies internas, como interfaces e limites de grãos são frequentemente críticos para o comportamento do material. (FRIEDBACHER *et al.*, 2011).

Cada processo tem suas vantagens, desvantagens e aplicações, como por exemplo um aço pode ter sua superfície endurecida pelo processo de nitretação a plasma (nitretação iônica). Em outros casos, uma lâmina de turbina de avião com revestimento por *sputtering*, pode receber um tratamento de granalha e densificar seu revestimento colocando-o sob estresse compressivo (MATTOX, 2010).

A Figura 1 ilustra as áreas de maior importância em regiões revestidas e suas propriedades tribológicas.

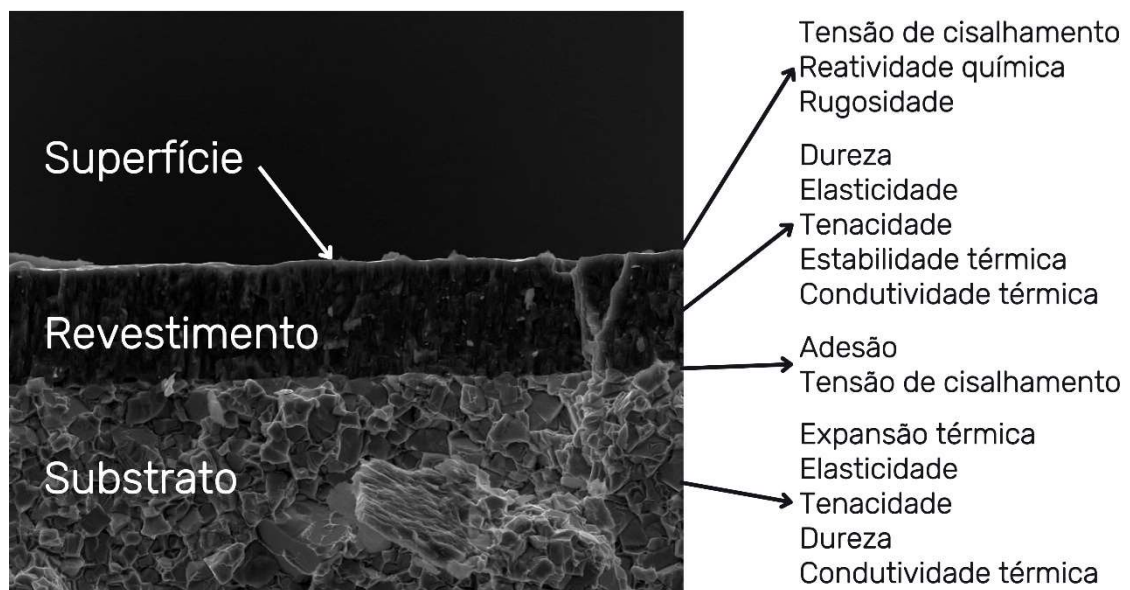


Figura 1. Propriedades tribológicas importantes em diferentes zonas da superfície revestida (adaptado de HOLMBERG *et al.*, 2009).

Burakowski (1998), sugere que a camada superficial adquire suas propriedades específicas durante a formação de uma nova superfície, ou como resultado de mudanças de propriedades da superfície, já formada para outras propriedades. A obtenção dessas propriedades é conseguida submetendo o material a operações de tratamento. Estas operações de tratamento podem servir exclusivamente, como meio de transmitir propriedades à superfície, que melhoram suas propriedades de serviço, como por exemplo, reforço e melhoria de propriedades que

determinam sua durabilidade e resistência, como resultado de polimento, endurecimento de superfície, cementação e nitretação.

A tecnologia de deposição de filme fino recebe seu impulso pelo aumento do desempenho, da redução dos custos e do controle das propriedades diferentes do substrato. Esses recursos permitem a adição e o desenvolvimento de produtos inteiramente novos, fornecem recursos adicionais em design e fabricação, permitem a obtenção de funcionalidade aprimorada nos produtos, conservam recursos e materiais, e reduzem os desperdícios encontrados na fabricação tradicional. Portanto, está claro que os filmes finos têm um papel importante a desempenhar no futuro. (HARSHA, 2006).

### **3.2.1 Processo de nitretação**

O processo de nitretação baseia-se na difusão de átomos de nitrogênio para o interior do material, promovida por sua alta afinidade com determinados elementos metálicos. Em temperaturas elevadas, a vibração da rede cristalina — especialmente em estruturas cúbicas — favorece a mobilidade atômica, permitindo que os átomos de nitrogênio penetrem na superfície e se difundam pela matriz metálica. Alguns elementos formam nitretos estáveis e muito fortes, como o Fe, Al, Cr, Mo, V e Ti. A precipitação destes nitretos nos contornos de grãos, leva a um intertravamento de planos cristalinos (cristalização) e conseqüentemente elevam sua dureza (AGHAJANI *et al.*, 2016).

Como o nitrogênio é uma fase não condensada, a síntese do nitreto pode ser controlada pela pressão parcial do nitrogênio (ETTMAYER, *et al.*, 2012). Segundo Aghajani *et al.* (2016), existem 3 principais métodos de nitretação, sendo eles a nitretação líquida, a nitretação a gás e a nitretação a plasma. O sistema de nitretação a plasma, que é largamente utilizado para a produção de superfícies duras, possui algumas vantagens como: baixo tempo de processo, baixa distorção e mudanças dimensionais do substrato, baixa necessidade de um processo de acabamento, baixo custo de acabamento, homogeneidade e uniformidade da superfície (inclusive em geometrias complexas), reação cinética rápida da superfície.

### 3.2.2 Processo de PVD

Mattox (2010), define o processo de PVD como uma deposição atomística, em que um material sólido ou líquido é vaporizado, em forma de átomos ou moléculas, e transportado em forma de vapor através de um ambiente a vácuo, de baixa pressão ou de plasma, até o substrato. O PVD é usado para depositar filmes de elementos e ligas, usando um processo de deposição reativo. Os processos de deposição reativos, constituem na reação de um material a ser depositado, como por exemplo o Cromo, com um gás reativo, como por exemplo o nitrogênio, formando assim um CrN (nitreto de cromo).

Tipicamente, os processos de PVD são usados para depositar filmes, na ordem de poucos nanômetros até micrômetros. Também podem aparecer na forma de filmes multicamadas, composição graduada e estruturas independentes. As principais categorias de processos de PVD a vácuo são: a deposição por pulverização catódica – chamada de *sputtering*; a deposição por arco catódico e a deposição de revestimento iônico (MATTOX, 2010).

As técnicas de PVD, são frequentemente divididas em evaporação e *sputtering*. A evaporação envolve a vaporização térmica do material de deposição. *Sputtering* é um processo cinético controlado, no qual o material de deposição é transformado em um cátodo, e é bombardeado por íons de um gás inerte. Ambas as técnicas tiveram origem quase na mesma época. O primeiro experimento com *sputtering* foi reportado por Grove em 1852, e os primeiros experimentos com deposição por evaporação, foram reportados por Faraday em 1857. Já os processos de evaporação térmica e a arco, foram transformados pela adição de plasma, que proporciona um controle de nucleação do filme e cinética de crescimento, permitindo a produção de revestimentos com propriedades antes inalcançáveis (HOLMBERG *et al.*, 2009).

A deposição a vácuo é usada para formar revestimentos de interferência óptica, revestimentos espelhados, revestimentos decorativos, filmes de barreira de permeação em materiais de embalagens flexíveis, filmes eletricamente condutores, revestimentos resistentes ao desgaste e revestimentos protetores contra corrosão (MATTOX, 2010).

Takadoun (2008), mostra claramente que a pressão total de gás reativo, como por exemplo o nitrogênio, desempenha um papel igualmente importante na determinação, tanto das características microestruturais (tamanho de grão, rugosidade e porosidade), quanto das propriedades mecânicas e tribológicas dos revestimentos. Em seu estudo, Gilewicz *et al.* (2021), observou variações de espessuras das camadas do revestimento, ao variar a pressão de nitrogênio.

Resultados similares foram encontrados por Wang *et al.* (2012). Da mesma forma, Chokwatvikul *et al.* (2011) e Tang *et al.* (2020), observaram variações da dureza, uma estrutura cristalina, além de variações nas propriedades mecânicas. Propriedades tribológicas de resistência a corrosão, e ao desgaste foram reportados por Mo *et al.* (2007) e Shan *et al.* (2014).

A Figura 2 ilustra os diferentes tipos de técnicas de revestimento PVD.

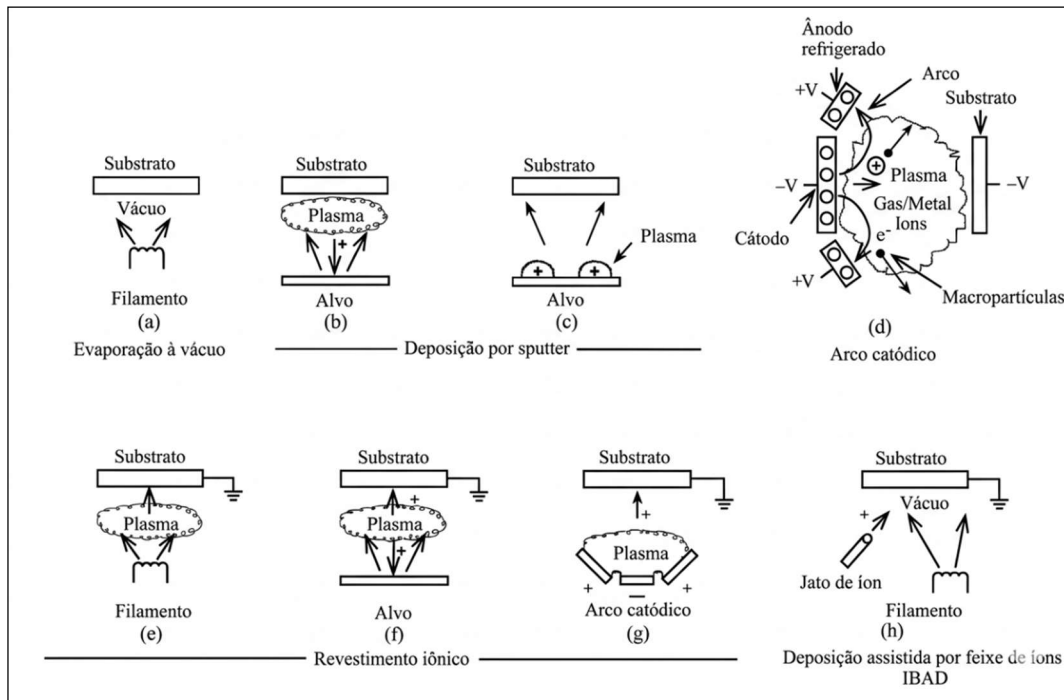


Figura 2. Técnicas de PVD. (a) evaporação a vácuo, (b) e (c) deposição por *Sputter*, (d) Deposição por arco Catódico, (e) revestimento iônico a plasma com fonte térmica, (f) revestimento iônico com fonte *Sputter*, (g) revestimento iônico a arco e (h) deposição assistida por feixes de íons (IBAD). (adaptado MATTOX, 2010).

Taxas mais altas de deposição e tentativas de utilizar plasma para iniciar reações químicas, em baixas temperaturas, resultaram no desenvolvimento de fontes de arco catódico. Fontes de elétrons e os fatores que limitam a corrente máxima alcançável dessas fontes, exigem uma compreensão dos vários mecanismos possíveis pelos quais os elétrons podem ser extraídos do metal. A deposição por arco catódico tem sido usada principalmente para depositar materiais como nitretos, óxidos e carbonetos, para aplicações resistentes ao desgaste e revestimentos decorativos (HARSHA, 2006).

Boxman *et al.* (1995) e Mattox (2010), definem o processo de PVD por arco catódico, como um processo de descarga elétrica de alta corrente e baixa voltagem, entre dois eletrodos em uma câmara de vácuo. O vácuo por si só, não é capaz de sustentar uma descarga de alta corrente e baixa voltagem. Por este motivo o próprio arco fornece, na forma de um plasma altamente ionizado, o material do eletrodo vaporizado.

Mattox (2010) explica que se a vaporização ocorre principalmente a partir da superfície do cátodo, por erosão de arco, o sistema é chamado fonte de arco catódico. O arco pode ser contínuo ou pulsado. A fonte de cátodo, é a fonte de arco catódico mais comum para deposição de filmes. Para que um arco estável se forme, deve haver uma corrente mínima passando pelo arco. As correntes mínimas do arco variam de cerca de 10A a 50A, para materiais de baixo ponto de fusão, como cobre e o titânio, e 300A a 400A para materiais refratários como o tungstênio. A maior parte da queda de tensão do arco, ocorrerá perto da superfície do cátodo. A tensão do arco pode ser de cerca de 15V a 100V, dependendo da facilidade de movimento do elétron, do cátodo para o ânodo (ou seja, design do cátodo). Um exemplo de arco catódico é mostrado na Figura 3.

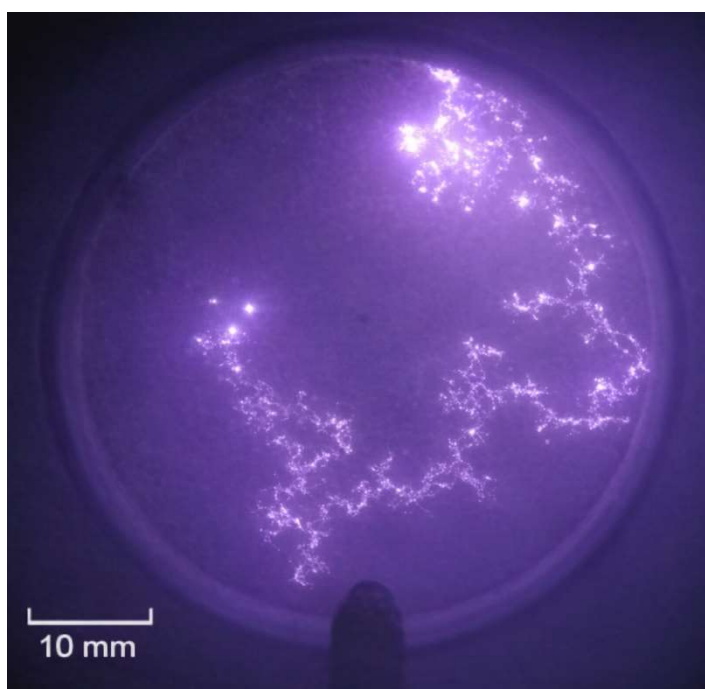


Figura 3. Foto dos pontos de arco se movendo ao longo de um cátodo cilíndrico de Al. (adaptado de AUSHEVA *et al.* 2007).

Algumas das características dos revestimentos por CAE são a alta ionização de partículas metálicas, chegando até 100%, alta energia cinética entre 40eV e 100eV, alta eficiência de evaporação e baixo efeito do gás reativo na taxa de evaporação (TRACTON, 2006). De acordo com a energia cinética dos elétrons  $E_i$ , dada pela Equação 1 (MARTIN, 2010).

$$E_i = Qe\Delta V_s \quad (1)$$

Onde,  $Q$  é o estado de carregamento do íon, e  $\Delta V_s$  é a diferença de potencial entre o plasma e a superfície, pode-se determinar a energia cinética a partir da polarização do bias. Como

a energia do plasma e da superfície são muito próximas, a grandeza da energia cinética é muito próxima aos valores de polarização do bias (TRACTON, 2006).

A “raiz” ou “fixação” do plasma no cátodo, está localizada em pequenos pontos que se movem aleatoriamente na superfície, dependendo da ausência ou presença de um campo magnético externo. Uma intensa discussão e pesquisa, é a densidade atual dos pontos catódicos. Isso é importante porque, a distribuição da densidade de corrente, determina a distribuição da densidade de potência, que, por sua vez, governa todos os processos de emissão de elétrons, transições de fase e produção de plasma (ANDERS, 2008).

Os problemas com a técnica de deposição por arco catódico, incluem estabilização e movimento do arco na superfície sólida, e a formação de “glóbulos” fundidos do tamanho de microns (ou “macros”), do material ejetado da superfície sólida. Macros não são formados se o cátodo está derretido. Se for permitido que o arco se mova aleatoriamente, sobre a superfície, a fonte do arco é chamada de fonte de arco aleatório (MATTOX, 2010).

A conhecida teoria cinética dos gases, fornece uma imagem atomística da situação em um gás confinado. Um pilar fundamental é que o grande número de átomos ou moléculas do gás está em uma atmosfera contínua, em um movimento aleatório, que é dependente da temperatura do gás. Durante seu movimento, as partículas de gás colidem umas com as outras, bem como com as paredes da câmara. As colisões moléculas-moléculas ou molécula-parede, dependem da concentração ou pressão do gás. Na aproximação de gás perfeito ou ideal, não existem atrativos ou forças repulsivas entre moléculas. Em vez disso, eles podem ser considerados como esferas elásticas independentes, separadas umas das outras por distâncias que são grandes em comparação com seu tamanho. O resultado líquido das colisões elásticas contínuas, e a troca de energia cinética, é uma distribuição em estado estacionário das velocidades das moléculas que emergem, dadas pela célebre Equação de Maxwell-Boltzmann (Equação 2) (OHRING, 2001):

$$f(v) = \frac{1}{n} \frac{dn}{dv} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left| \frac{M}{2RT} \right|^{\frac{3}{2}} v^2 \exp - \frac{Mv^2}{2RT} \quad (2)$$

Como os elétrons têm uma mobilidade muito alta, em comparação com os íons positivos, é impossível gerar uma polarização positiva alta em uma superfície em contato com um plasma. O potencial negativo entre o plasma e uma superfície pode ser aumentado, aplicando um potencial gerado externamente ao substrato (bias). Este potencial aplicado pode estar na forma de uma corrente contínua DC, DC pulsada, corrente alternada CA ou potencial de

referência RF. Essa tensão de polarização (bias) aplicada, pode acelerar íons positivos para a superfície com energias muito altas. A energia dos íons que bombardeiam a superfície, dependerá da frequência da corrente de polarização, e da pressão do gás. A energia máxima de bombardeio é alcançada em baixas frequências, e baixas pressões de gás (MATTOX, 2010).

A grande maioria das aplicações de arco catódico, utiliza deposição reativa de vários nitretos, e alguns óxidos, e às vezes em multicamadas. Estas aplicações incluem, revestimentos duros, resistentes ao desgaste em ferramentas de corte, ferramentas de moldagem, revestimentos decorativos e resistentes à corrosão, em maçanetas, torneiras, chuveiros e outros aparelhos de encanamento e construção, revestimentos metálicos de proteção eletromagnética e interferência por radiofrequência, por exemplo, no interior da caixa polimérica de telefones celulares, refletores de luz e muitos outros (ANDERS, 2008).

As várias etapas da formação de um revestimento, mostram que a teoria da evaporação a vácuo envolve considerações termodinâmicas, ou seja, transições de fase a partir das quais, a pressão de equilíbrio da fase de vapor dos materiais pode ser derivada, bem como os aspectos cinéticos da nucleação e do seu crescimento. Ambos são de suma importância na evolução da microestrutura do revestimento. A transição de sólidos ou líquidos para o estado gasoso, pode ser considerada um processo macroscópico, ou um fenômeno atomístico. O primeiro é baseado na termodinâmica e resulta em uma compreensão, das taxas de evaporação, reações fonte, o efeito de impurezas no estado de vapor, mudanças na composição durante a evaporação da liga e estabilidade dos compostos (MARTIN, 2010).

A Tabela 1 mostra as diferentes taxas de deposição em relação aos principais processos de PVD.

Tabela 1. Diferentes taxas de deposição para processos de PVD. (adaptado MARTIN, 2010).

Processo PVD	Taxa de deposição (Å/min)
Evaporação	100 – 250,000
Jato de íons	100 – 250,000
<i>Sputtering</i>	25 – 10,000

Um detalhado tratamento das bases termodinâmica e cinética, dos processos de evaporação são fornecidas por Maissel *et al.* (1970). Ele ressalta que a aplicação da teoria cinética dos gases, para interpretar fenômenos de evaporação, resultou em uma teoria especial da evaporação. Cientistas renomados como Hertz, Knudsen e Langmuir foram os primeiros a trabalhar na teoria da evaporação. Eles observaram desvios do comportamento ideal, que

levaram a refinamentos na teoria, que incluem conceitos de cinética de reação, termodinâmica e teoria do estado sólido (MARTIN, 2010).

A interação entre as partículas carregadas e neutras dentro do plasma, não só sustenta o plasma, mas também define a química do plasma e a produção de substâncias quimicamente ativas, onde é vital para a produção e modificação dos materiais. A natureza complexa da geração do plasma, a química da fase gasosa e a entrega dos tipos de partículas ao substrato, são ilustradas na Figura 4 (MARTIN, 2010).

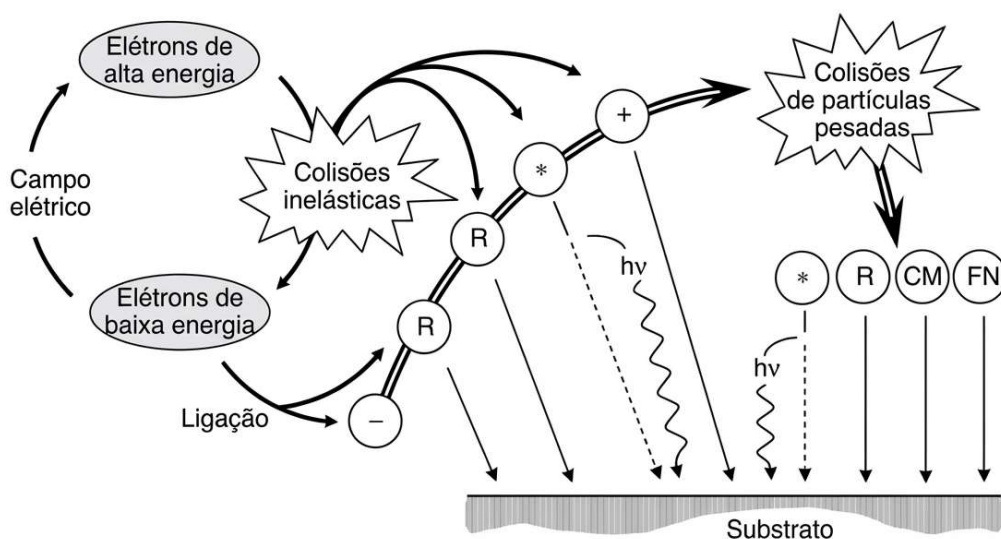


Figura 4. Ilustração esquemática da geração de partículas ativas em um plasma e sua interação com o substrato polarizado negativamente. Entre eles: íons negativos (-), radicais (R), partículas excitadas (\*), fótons (hv), moléculas compostas (CM) e neutros rápidos (FN). (adaptado de MARTIN, 2010).

Ainda segundo Martin (2010), o bombardeamento de elétrons, de átomos e moléculas pode resultar em dissociação, excitação e ionização. Esses processos de colisões inelásticas (a energia cinética não é conservada) são importantes por uma série de razões. Os processos de ionização de elétrons são obviamente importantes para sustentar plasma. Enquanto a excitação e a dissociação, produzem espécies reativas, que são criticamente importantes em processos como, deposição por pulverização catódica reativa, ataque assistido por plasma, CVD, e polimerização plasmática.

A variedade de espécies excitadas e ionizadas, bem como radicais (produtos de dissociação reativa), em um plasma, tem uma reatividade química muito diferente do gás original. Por exemplo, embora os átomos de He e Ar sejam inertes, os íons  $\text{He}^+$  com um elétron de valência são quimicamente semelhantes ao hidrogênio, enquanto os íons  $\text{Ar}^+$  podem reagir com moléculas de  $\text{H}_2$  para formar íons  $\text{ArH}^+$ . Da mesma forma, o  $\text{N}_2$  é amplamente inerte, mas

os radicais de N formados da dissociação do  $N_2$ , são reativos e importantes na formação de filmes de nitretos metálicos (MARTIN, 2010).

Filmes de nitreto enriquecidos com alumínio e metais de transição, como TiAlN e AlCrN, têm sido usados como revestimentos protetores na indústria de ferramentas de corte de metal devido às suas excelentes propriedades, como alta dureza e tenacidade. O sistema ternário AlCrN é de especial interesse, uma vez que considerações teóricas indicam que o CrN deve ser capaz de acomodar uma quantidade maior de átomos de Al ( $> 70$  at.%) na fase cúbica, comparado com o TiAlN (KOHLSCHHEEN *et al.*, 2019).

A faixa de transição entre cfc (estrutura cúbica de face centrada) e cfc + hc (estrutura hexagonal compacta), está na faixa de  $57\% < Al < 67\%$ . Levando em consideração as incertezas de medição, um valor crítico máximo bem aceito da transição é de cerca de 70% Al (VETTER *et al.*, 2021).

No diagrama da Figura 5, observa-se a variação da estrutura cristalina em relação ao % de Al.

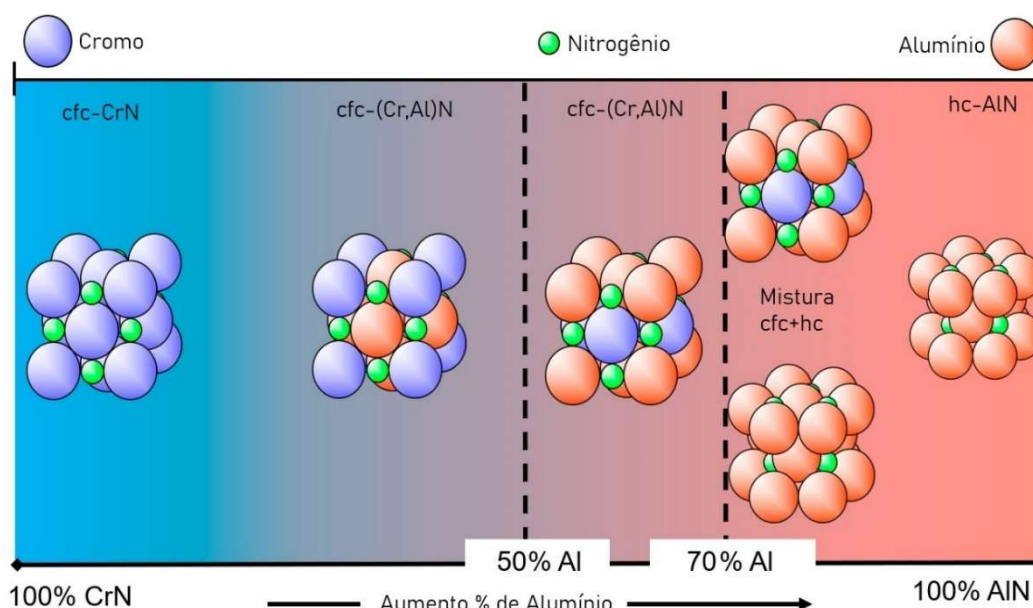


Figura 5. Diagrama esquemático mostrando a variação da estrutura cristalina de AlCrN em função do aumento do percentual de Al. (adaptado de VETTER *et al.*, 2021).

As propriedades de filmes de AlCrN com fase cúbica foram extensivamente estudadas. Muitos autores observaram a transição da fase cúbica para a hexagonal em ou ligeiramente acima de 70 at.% Al em filmes depositados por *sputtering* e por evaporação a arco. A tensão de polarização aplicada ao substrato é um dos principais parâmetros em PVD, uma vez que controla

a intensidade do bombardeio iônico durante o crescimento do filme (KOHLSCHHEEN *et al.*, 2019).

### 3.2.3 Interação plasma-superfície

Elétrons e íons são perdidos do plasma para as superfícies. Há relativamente pouca recombinação no volume plasmático. Em condições de equilíbrio, um número igual de moléculas ionizadas é gerado à medida que são perdidas do plasma. Quando superfícies, eletrodos ou campos elétricos estão presentes, o plasma pode não ser volumetricamente neutro em sua vizinhança (MATTOX, 2010).

Assim, são abordadas algumas das interações entre o plasma e o substrato importantes na formação do revestimento.

#### 3.2.3.1 Potenciais *Sheath* e auto-polarização

Embora o plasma seja quase-neutro, suas regiões de contorno não são. Estas camadas de contorno, ocorrem quando o plasma entra em contato com uma superfície sólida, chamadas de *sheath*. A estrutura e a espessura destes potenciais *sheath*, dependem do potencial da superfície sólida e do potencial do plasma e eles controlam o fluxo de íons e elétrons para a superfície (ANDERS, 2008).

A função de um *sheath* é formar uma barreira de potencial para que as espécies mais móveis, geralmente elétrons, sejam confinadas eletrostaticamente. A espessura da barreira se ajusta de tal modo, que o fluxo de elétrons que têm energia suficiente para passar pela barreira até a parede, seja exatamente igual ao fluxo de íons que atingem a parede (CHEN, 2018).

Os elétrons têm maior mobilidade do que os íons, então os elétrons são perdidos para a superfície a uma taxa mais elevada do que os íons. Isso produz um potencial *sheath* entre a superfície e o plasma. Se a superfície estiver aterrada, o plasma é positivo em relação ao solo. Se a superfície está flutuando eletricamente (isolada), e o plasma está em contato com uma superfície aterrada de grande área, a superfície flutuante é negativa em relação ao solo. O

potencial *sheath* depende da energia do elétron, do fluxo de elétrons e da área de superfície. O potencial *sheath* pode variar de 50V a 75V, quando elétrons colidem com a superfície em alta velocidade. O potencial *sheath* é uma auto polarização negativa, que acelera íons positivos do plasma para a superfície, produzindo uma limpeza por íons, conhecido como *etching* (MATTOX, 2010).

Quando uma alta polarização negativa é aplicada, o resultado pode ser uma remoção de material por um plasma reativo. Isso é chamado de corrosão por íons metálicos ou *etching*. Que consiste em um processo de pulverização catódica causado pelo impacto de íons metálicos energéticos que bombardeiam a superfície. Isso pode, de fato, ser uma importante etapa no processo de formação de um revestimento. Como os íons metálicos são depositados na superfície, lida-se com uma situação combinada de deposição e corrosão, onde a taxa de corrosão excede a taxa de deposição, daí a remoção por pulverização catódica ou *etching* (MARTIN, 2010).

### 3.2.3.2 Crescimento do grão

Durante o processo de deposição, a superfície do substrato é exposta ao vapor. Algumas partículas, que colidem com o substrato, são refletidas imediatamente e reevaporam após algum tempo ou condensam na superfície. Partículas energéticas condensam na superfície, em taxas de resfriamento extremamente altas de até  $10^{13} \text{ Ks}^{-1}$ , perdendo sua energia. Estas partículas, acabam encontrando locais de nucleação preferenciais, como defeitos de malha, degraus atômicos, defeitos pontuais ou limites de grãos, e se ligando a outros átomos. Devido às altas taxas de impacto, aglomerados metaestáveis e estáveis são formados. Estes podem continuar a crescer pela ligação de adátomos (que é um átomo, molécula ou íon que repousa sobre uma superfície cristalina, em vez de ser incorporado a ela) difusos, ou pela captura direta de átomos da fase de vapor (MITTERER, 2014).

A formação subsequente de filme, pode ocorrer de acordo com três modos básicos de crescimento: em ilha ou Volmer-Weber, que ocorre quando os menores aglomerados estáveis nucleiam no substrato, e crescem em três dimensões para formar ilhas. Camada por camada ou crescimento Frank–Van der Merve, que ocorre quando a energia de ligação entre átomos do filme, é igual ou menor a aquela entre os átomos do filme e o substrato. E o crescimento

Stransky–Krastanov, uma combinação dos dois, onde primeiro uma ou mais monocamadas são formadas e então, quando se torna energeticamente favorável, ilhas tridimensionais são formadas (OHRING, 2002). O crescimento de revestimentos duros, geralmente segue o modo de crescimento de ilha, onde a coalescência ocorre quando ilhas vizinhas entram em contato (BARNA *et al.*, 1998).

O crescimento do filme depende tanto da nucleação, quanto da cinética de crescimento, determinando a estrutura do revestimento. Para vincular a estrutura observada aos parâmetros de crescimento, diagramas de zona de estrutura (DZE) foram desenvolvidos. Eles relacionam as estruturas observadas à temperatura do substrato, dividida pela temperatura de fusão do material do revestimento. De acordo com a ativação térmica, eles distinguiram entre três zonas diferentes. A zona 1 é determinada por mobilidade superficial pequena, ou mesmo nula, de átomos de condensação, resultando em estruturas colunares porosas. A zona 2 é governada por processos de difusão de superfície, onde efeitos de sombreamento são eliminados, e filmes densos são formados. A zona 3 é assumida como sendo determinada por difusão em massa, mostrando uma estrutura recristalizada (MITTERER, 2014).

Esta DZE foi expandida posteriormente, ao levar em conta parâmetros de deposição típicos para processos PVD, ou seja, pressão total ou energia iônica. Nesta, foi introduzida uma zona de transição T, que é formada entre as zonas 1 e 2, caracterizada por uma estrutura fibrosa e densa (THORNTON, 1977).

Anders (2010) propôs uma nova DZE, considerando ainda as três zonas de estrutura originalmente propostas, e uma zona de transição, conforme é representado na Figura 6. Nesta DZE, o crescimento do filme é classificado de acordo com a ativação térmica  $T^*$ , considerando a temperatura homóloga e uma mudança térmica, causada pela energia potencial das partículas, que chegam à superfície do filme. A ativação cinética  $E^*$ , que descreve os efeitos de deslocamento e aquecimento, causados pela energia cinética de partículas de bombardeio, ou seja, aquecimento em escala atômica. Um terceiro eixo, considera a espessura líquida do filme  $t^*$ , que fornece a manutenção da ilustração qualitativa da estrutura do filme, enquanto indica a redução da espessura por densificação e pulverização catódica. O diagrama também inclui uma “espessura negativa”, devido ao efeito da corrosão iônica em energias e intensidades iônicas excessivas.

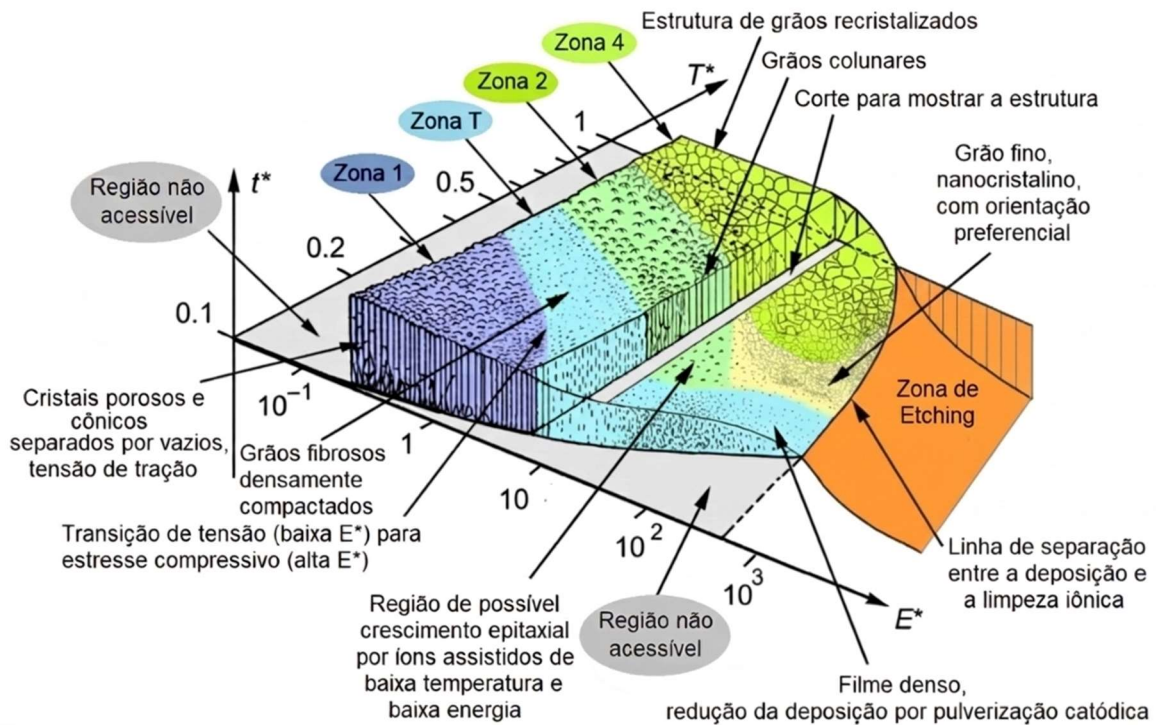


Figura 6. Modelo de zona de estrutura do revestimento, segundo Anders, para crescimento de filme fino; A temperatura generalizada  $T^*$ , fluxo de energia normalizado  $E^*$  e a espessura líquida  $t^*$ . Os contornos entre as regiões são graduais, sendo somente ilustrativas. Os valores dos eixos são somente orientativos. (Adaptado de ANDERS, 2010).

Ainda de acordo com Anders (2010), a compreensão do crescimento de filmes finos permite preparar diversos materiais com estruturas artificiais. Esses materiais têm composição e estrutura intencionalmente preparadas para serem bastante diferentes do que normalmente se encontra na natureza, e possuem propriedades que não seriam possíveis de outra forma. Os tipos de materiais para os quais essas estruturas artificiais são preparadas avançaram muito entre os filmes semicondutores, mas outros materiais, como óxidos, polímeros, materiais biológicos e compósitos, prometem propriedades ainda mais interessantes. Assim, o campo abrangido pela tecnologia de filmes finos é vasto, com grandes oportunidades.

### 3.2.3.3 Macropartículas (*Droplets*)

A geração de macropartículas, é o problema mais grave na deposição de plasma de arco catódico. Macropartículas são partículas de detritos líquidos ou sólidos, que são produzidas em pontos do cátodo junto com o plasma. Macropartículas são nomeadas dessa forma, para enfatizar

sua natureza muito massiva, em comparação com elétrons e íons. O termo macropartículas é comumente usado, embora alguns autores se refiram a gotículas “*droplets*”, micropartículas ou ainda nanopartículas. É de conhecimento, que a geração de macropartículas está relacionada à formação de material catódico líquido, formado como resultado de fuga térmica, e formação de plasma explosivo. Uma fina zona de transição existente entre a região de plasma, a uma temperatura próxima a 10.000 K, e o cátodo sólido muito mais frio. O metal líquido nesta zona de transição, está sujeito à pressão do plasma, que causa um movimento bastante complicado do líquido. A ejeção de gotículas de tal líquido sob pressão é esperada. A geração de plasma e macropartículas, está intimamente relacionada à formação de crateras explosivas. Elas são características do processo por arco catódico (ANDERS, 2008).

A Figura 7 mostra o exemplo de imagens tiradas de crateras, usando microscópios eletrônicos de varredura, trazendo a evidência da natureza violenta do plasma de arco catódico, e da formação das macropartículas.

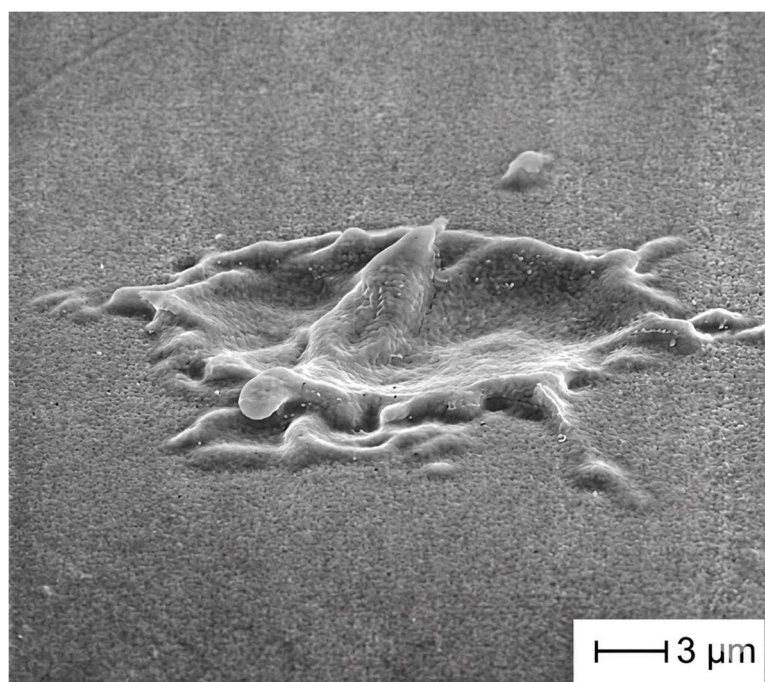


Figura 7. Exemplo de formação de cratera de erosão e macropartículas por um ponto catódico; imagem de microscópio eletrônico de varredura tirada após um arco de 10 ns em molibdênio. (adaptado de ANDERS, 2008).

O número e o tamanho das macropartículas produzidos, a partir da superfície do cátodo, dependem do ponto de fusão e da pressão de vapor, do material do cátodo e do movimento do arco. Macropartículas grandes, dezenas de microns de diâmetro, são formadas com materiais de baixo ponto de fusão e movimento lento do arco. Enquanto macropartículas pequenas, <1 micron, são formadas com materiais de alto ponto de fusão e movimento rápido do arco. O

número de macropartículas que se depositam no substrato, pode ser minimizado diminuindo a corrente do arco, aumentando a distância cátodo-substrato, aumentando a pressão do gás reagente e usando um campo magnético coaxial, para aumentar a densidade do plasma. Na deposição reativa, o número de macropartículas diminui com a pressão parcial do gás reativo, devido aos gases reativos reagirem com a superfície do cátodo, produzindo um material mais refratário (MATTOX, 2010).

A síntese bem-sucedida de filmes finos, requer o domínio de muitos parâmetros de processo, como por exemplo, uso de fonte de alimentação de corrente contínua, radiofrequência, pulverização catódica magnetrônica de impulso de alta potência (HiPIMS), pressão do gás reativo, polarização do substrato, composição do gás, configuração e geometria, que determinam as condições do plasma e afetam o crescimento do filme. No entanto, a seleção dos parâmetros de processo, especialmente para a deposição de novos materiais, ainda se baseia principalmente na experiência e intuição dos cientistas, e esses parâmetros geralmente são otimizados empiricamente. O crescimento do filme e a microestrutura resultante a uma temperatura fixa são determinados principalmente pelo fluxo relativo de todas as partículas na fase gasosa, por exemplo, íons gasosos, íons metálicos, neutros, átomos termalizados, que chegam ao substrato. Outros fatores de influência são a geometria do substrato, a intensidade da interação entre o filme e o substrato e as propriedades cristalográficas dos filmes. Além disso, a microestrutura do filme depende fortemente da energia introduzida na superfície em crescimento pelo bombardeio de íons. O papel das interações partícula-superfície na alteração da cinética de crescimento do filme em relação à microestrutura ainda não é totalmente compreendido (BANKO *et al.*, 2020)

De acordo com Harsha (2006), ainda existe um grande número de perguntas em torno do processo de PVD. Que tipos de fases se formam na superfície e qual é a ciência que fundamenta sua formação? Quais características dos processos são importantes para formar as modificações desejadas da superfície? Qual é a relação das variáveis no processamento com as características da microestrutura dos filmes? Que tipo de propriedades os filmes finos apresentam?

Devido a estas questões, é importante o desenvolvimento da capacidade de compreender, a construção de um filme de maneira ordenada (epitaxial) em um substrato. Essa capacidade dá um controle único sobre a composição, estrutura e defeitos do filme que pode formar, bem como a maneira geométrica, na qual os filmes podem ser depositados, para que a fabricação de dispositivos se torne fácil e econômica. Desenvolver processos, que permitam reorganizar os átomos no filme ou reconfigurar a geometria do filme, dando as propriedades

desejadas para o produto. O controle da microestrutura de filmes finos, a capacidade de controlar defeitos conforme desejado ou eliminá-los completamente, controlar a morfologia da superfície, induzir o necessário alinhamento cristalográfico ou gravar características em um filme, representam atributos importantes no desenvolvimento e estudo dos filmes finos, principalmente para ferramentas de corte, onde características como dureza, adesão, estabilidade química, baixo coeficiente de atrito, resistência ao desgaste e corrosão, são desejadas.

## 4 METODOLOGIA

Para um melhor entendimento das caracterizações e suas análises, bem como na melhor forma de discutir e relacioná-las, a metodologia foi dividida em três fases principais, sendo a primeira os materiais utilizados neste estudo, a segunda é o processo de revestimento, onde inicia-se pela preparação das amostras e posteriormente são submetidos aos diferentes parâmetros estabelecidos neste trabalho. E a terceira é a caracterização, que foi dividida em 3 grupos. O primeiro grupo é a estrutura dos revestimentos, aspectos morfológicos e estruturais inerentes do processo, o segundo grupo são as propriedades mecânicas e o terceiro grupo, é o desempenho dos revestimentos.

A metodologia para o desenvolvimento do trabalho é mostrada, com maiores detalhes, no fluxograma da Figura 8.

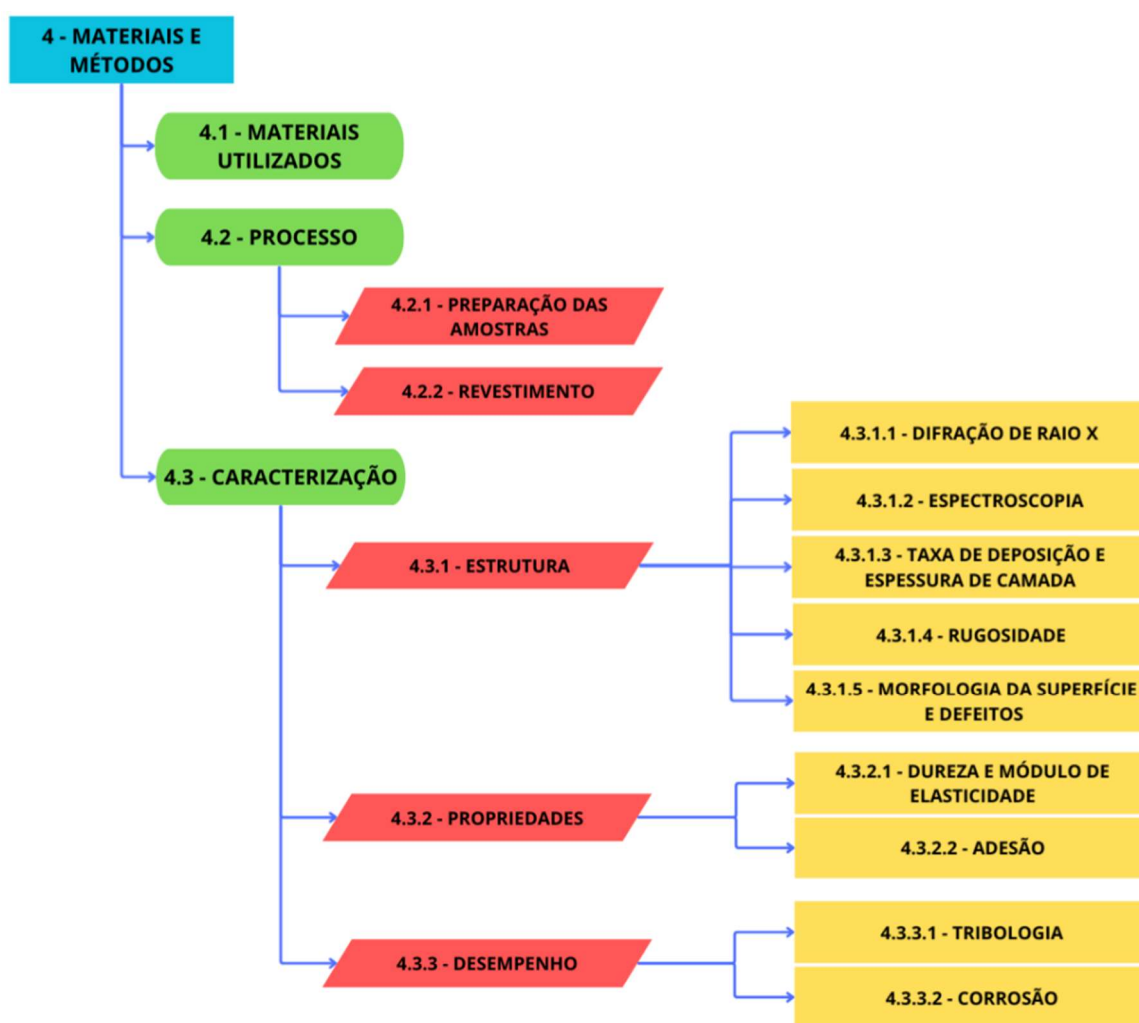


Figura 8. Fluxograma da metodologia de desenvolvimento do projeto.

## 4.1 MATERIAIS UTILIZADOS

As amostras que foram utilizadas neste trabalho como substrato, são discos com Ø 30 mm de diâmetro e 6 mm de espessura, construídos em aço rápido M2 (HSS) polidos, com dureza entre 62 - 64 HRc, fornecidos pela empresa *Böhler* (Áustria).

Gás nitrogênio (N<sub>2</sub>) com pureza de 99,999%, foi utilizado para o processo de nitretação dos revestimentos.

Como material de revestimento, foram utilizados cátodos de AlCr, com pureza dos materiais de 99,9%, na proporção estabelecida de 64% at. de Al e 36% at. de Cr.

## 4.2 PROCESSO

### 4.2.1 Preparação das amostras

Um total de 30 amostras foram cortadas em discos de diâmetro de 30 mm e espessura de 6 mm, em material de aço rápido M2, temperado e revenido na dureza de 62-64 HRc.

A pressão do nitrogênio e a tensão de polarização do bias foram os parâmetros avaliados, e foram alterados para cada lote de amostras, separadamente, para a posterior caracterização.

Foram parametrizadas 3 pressões parciais distintas de nitrogênio, sendo 2Pa, 4Pa e 6Pa. Devido aos sistemas industriais operarem em regime de saturação, com abundância de gás reativo, com a composição dos filmes praticamente estequiométricos.

Essa estequiometria ocorre, em revestimentos nitretados, em uma ampla faixa de pressão, de 0,4 a 6Pa (TRACTON, 2006). Com estas pressões propostas, foi possível mapear uma grande faixa da variação de pressão do gás reagente e observar sua influência no revestimento.

Devido ao equipamento em que foram feitos os ensaios de deposição possuir uma faixa de tensão de bias de 0V a -150V, duas tensões de polarização de bias foram utilizadas neste estudo, - 40V e - 100V, cobrindo assim uma faixa intermediária de utilização.

As amostras foram divididas em 6 variações, com 5 amostras para cada variação, identificadas de acordo com a pressão parcial de nitrogênio e a tensão de polarização do substrato propostas, de acordo com a Tabela 2.

Tabela 2. Identificação das amostras.

Identificação das amostras	Pressão parcial de N <sub>2</sub>	Tensão do substrato
2Pa40V	2Pa	-40V
4Pa40V	4Pa	-40V
6Pa40V	6Pa	-40V
2Pa100V	2Pa	-100V
4Pa100V	4Pa	-100V
6Pa100V	6Pa	-100V

Os corpos de prova foram retificados e posteriormente polidos em uma politriz, para preparação da superfície, onde foi depositado o revestimento. A sequência do processo de preparação da superfície, foi com as lixas de grão 200, 400, 600, 800, 1000 e 1200, nesta sequência, com posterior polimento de pasta de diamante em suspensão.

A Tabela 3 mostra as rugosidades obtidas para as amostras sem revestimento:

Tabela 3. Rugosidade obtida para as amostras de M2 sem revestimento.

Amostra	Sem revestimento	
	Sem Revestimento	média desvio padrão
Rugosidade (Ra) $\mu\text{m}$	0,002	0,0004
Rugosidade (Rz) $\mu\text{m}$	0,049	0,0117

Uma limpeza ultrassônica, em um equipamento de lavagem industrial com detergentes a base de água, foi realizada nas amostras. A limpeza dos substratos é de suma importância para a qualidade do revestimento, principalmente para a sua adesão.

#### 4.2.2 Processo de revestimento

As amostras de aço rápido foram dispostas dentro da câmara, de um equipamento comercial de PVD marca HAUZER modelo 1250 com a tecnologia CAE, com câmara de dimensões de  $\varnothing$  850 mm x 1200 mm, para a deposição do revestimento. Uma distância de 300 mm de afastamento, em relação a amostra e o target, foi utilizada para todas as amostras. As

amostras foram fixadas em um carrossel com movimento planetário, conforme ilustrado na Figura 9, perpendicular a ação dos cátodos.

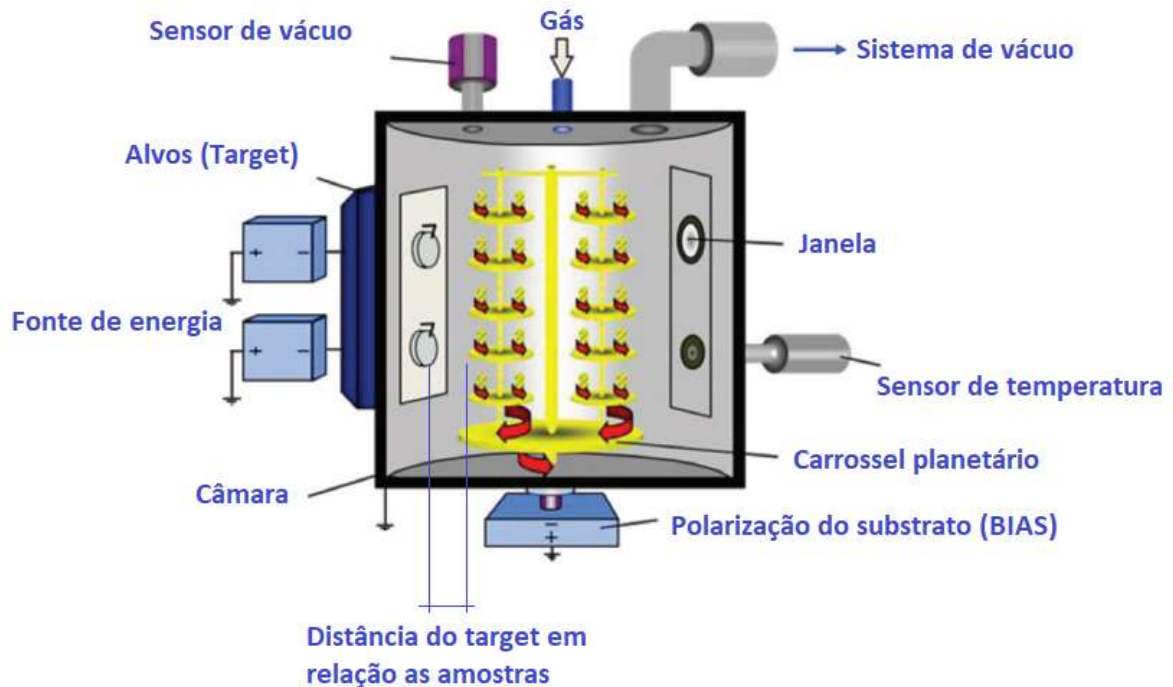


Figura 9. Esquema de uma câmara de CAE. (adaptado de GARCIA *et al.*, 2018).

O processo CAE possui muitas variáveis que interferem no processo, e este estudo abordou a variação de pressão parcial de nitrogênio e a tensão de polarização do substrato somente. A corrente dos targets, a pressão de vácuo, a temperatura no interior da câmara de deposição e o tempo de deposição, foram mantidas constante para todos os lotes de amostras. Estes parâmetros podem servir de variáveis para futuros estudos.

Abaixo, parâmetros dos revestimentos que foram mantidos constantes:

- Temperatura do substrato: 320 (°C);
- Tensão dos cátodos: 20 (V);
- Rotação da mesa: 2 (rpm);
- Tempo de *etching*: 00:40 (h:min);
- Tempo de revestimento: 01:45 (h:min).

## 4.3 CARACTERIZAÇÃO

### 4.3.1 Estrutura

#### 4.3.1.1 Difração de raio X (DRX)

A caracterização da estrutura atômica e molecular dos revestimentos por difração de raios X (DRX), foi realizado em um Difratorômetro Shimadzu XRD 6000 do Laboratório de Difração de Raios X e Microscopia da Universidade de Caxias do Sul (UCS). Parâmetros utilizados de 40 kV, 40 mA e radiação Cu-K $\alpha$  ( $\lambda$ ) = 1,5406 Å, na faixa de varredura de 0 a 60°, com velocidade de 1°/min e passo de 0,04°.

Os resultados obtidos, foram submetidos ao software Profex para refinamento Rietveld dos dados, para a identificação e a quantificação de fases e estruturas cristalinas.

#### 4.3.1.2 Espectroscopia

O mapeamento elementar das amostras foi avaliado por espectroscopia de dispersão em energia (EDS), utilizando-se um equipamento da marca Oxford Instruments, modelo X-Maxd, com uma tensão de aceleração de 15 kV e tempo de varredura de 25 minutos. O mesmo é acoplado ao equipamento de MEV-FEG, também do Laboratório Central de Microscopia (LCMIC) da UCS.

#### 4.3.1.3 Taxa de deposição e espessura de camada

A verificação das espessuras de camadas dos revestimentos, foram realizadas em laboratório, utilizando a técnica de calota esférica ou “*ball-cratering*”, conforme norma ISO 1071-2:2002. O instrumento utilizado é um Calotest da Marca Anton Paar, modelo Combo. Um abrasivo líquido com diamantes em suspensão, de tamanho entre 0,5 e 1,0  $\mu\text{m}$  é depositado juntamente a esfera, que está em movimento circular sobre um eixo giratório, à uma inclinação de 25°, como ilustrado a Figura 10.

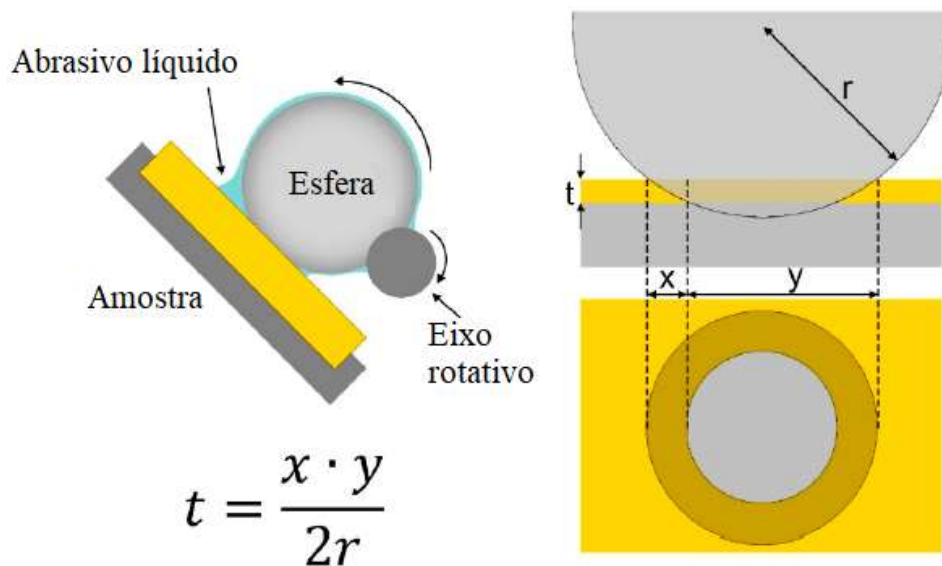


Figura 10. Sistema de calota esférica. (Adaptado de GIURLANI *et al.*, 2020).

Os parâmetros utilizados foram uma rotação de eixo de 2000 rpm e um tempo, para produzir a calota, de 180 segundos. A calota foi medida em microscópio da marca OLYMPUS, modelo BX53MRF-S, com software PRECiV-PRO para o cálculo e a obtenção dos valores das espessuras das camadas. Foram obtidas 5 medições em cada amostra para a obtenção dos valores médios da espessura.

Os dados da taxa de deposição dos revestimentos foram calculados de acordo com a espessura da camada em função do tempo em que as amostras ficaram expostas ao processo de CAE. A taxa de deposição foi calculada em função da espessura e o tempo de revestimento que se manteve constante para todas as amostras, conforme a Equação 3:

$$Tx = \frac{e}{t} \quad (3)$$

onde,  $Tx$  é a taxa de deposição ( $\text{\AA}/s$ ),  $e$  é a espessura do revestimento ( $\text{\AA}$ ) e  $t$  é o tempo em que o substrato fica exposto ao revestimento (s).

#### 4.3.1.4 Rugosidade

A análise de rugosidade média aritmética ( $Ra$ ) e a média da altura ( $Rz$ ), das amostras, foram medidas por um rugosímetro da marca Time Group Inc., modelo TR210 - Roughness r, no laboratório da empresa Sul Corte, a temperatura de  $20^{\circ}\text{C}$ . Foi utilizado uma escala de medição de  $\pm 80\mu\text{m}$ , resolução de  $0,04\mu\text{m}$  e comprimento de varredura de  $0,8\text{ mm}$ . Os valores obtidos foi a média de 5 varreduras, em cada amostra, de forma aleatória.

#### 4.3.1.5 Morfologia da superfície e defeitos

A avaliação da morfologia das amostras foi realizada no Laboratório Central de Microscopia (LCMIC) da UCS, utilizando a técnica de microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG), no equipamento Tescan, modelo Mira3, com uma tensão de aceleração de  $15\text{ kV}$ . As amostras foram observadas em vista de topo para identificação da morfologia superficial para observação de defeitos com magnificação de  $2000x$ ,  $5000x$  e  $10000x$ .

As micrografias com magnificação de  $2000x$ , foram submetidas a análise do software ImageJ para a contagem automatizada do número de defeitos, para uma mesma área de superfície das amostras.

## 4.3.2 Propriedades

### 4.3.2.1 Análise de dureza e módulo de elasticidade

A verificação da dureza e módulo de elasticidade das camadas dos revestimentos, foram avaliadas no laboratório da empresa Anton Paar Brasil, em um equipamento de nanoindentação da marca Anton Paar, modelo Hit 300 de acordo com a norma ISO 14577. Com uma força máxima de 10mN, taxa de carregamento e descarregamento de 60mN/min, com pausa de 10s e uma ponta tipo Berkovich. Foram realizadas 5 medições de nanoindentação, por amostra para obtenção dos valores médios.

### 4.3.2.2 Análise de adesão usando ensaio de indentação VDI 3198

Para a análise de adesão dos revestimentos no substrato, foi usado o princípio do ensaio de indentação VDI 3198:1991-09 (*Beschichten von Werkzeugen der Kaltmassivumformung; CVD und PVD – Verfahren*), com um durômetro da marca MITUTOYO, modelo HR-300, para obter a indentação no revestimento com uma força aplicada de 1500 N. A indentação ou marca é avaliada e classificada de acordo com este princípio, conforme a Figura 11, em um microscópio da marca OLYMPUS, modelo BX53MRF-S.

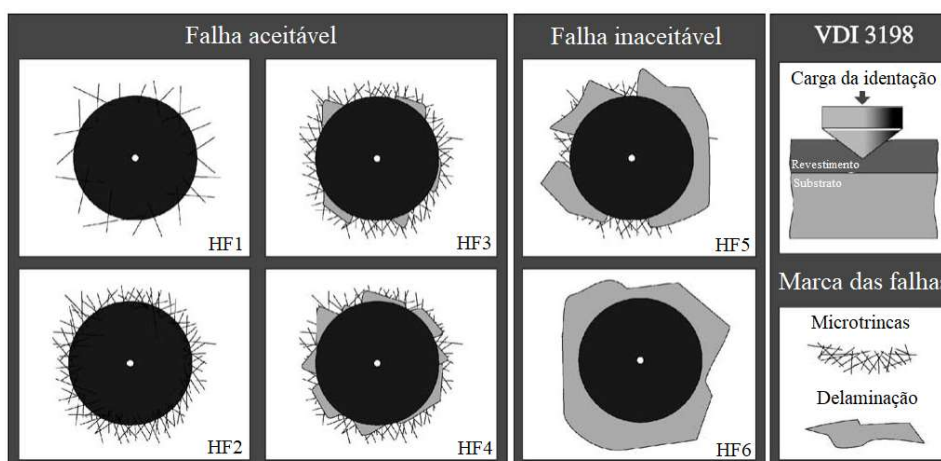


Figura 11. Princípio do ensaio de indentação VDI 3198. (VIDAKIS *et al.*, 2003).

### 4.3.3 Desempenho

#### 4.3.3.1 Tribológico

O ensaio tribológico buscou avaliar as características de resistência ao desgaste, e coeficiente de atrito, e foi realizado com um equipamento da marca Anton Paar, modelo TRB<sup>3</sup> usando a técnica “*Ball-on-disk*”, de acordo com a norma DIN 50324, presente no Laboratório da empresa Anton Paar Brasil. Uma esfera de alumina foi usada contra o revestimento (contraparte). Foi utilizada uma força aplicada de  $F=15\text{N}$ . A amostra gira a uma velocidade de rotação de  $U=190\text{ rpm}$  em 3000 ciclos conforme Figura 12. Duas trilhas de medições por amostra foram feitas.

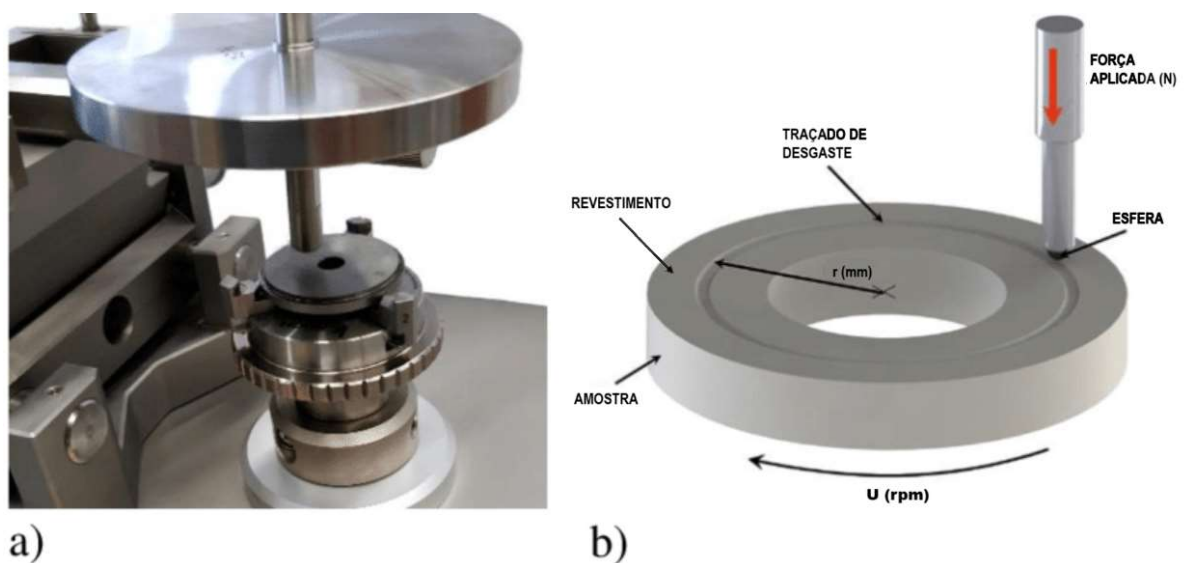


Figura 12. Ensaio tribológico, a) foto do tribômetro Anton Paar, b) ilustração do funcionamento do processo “ball-on-disk”. (adaptado de OZIMINA *et al.*, 2019).

Uma imagem da trilha foi avaliada pelo microscópio de medição ótico 3D da marca Bruker Alicona, modelo IF-SensorR25HP, no laboratório da empresa Sul Corte, para efetuar a medição do perfil do canal realizado pela trilha. Para o cálculo do desgaste, foi utilizando a lei de Archard (Fórmula 4) (DELANEY *et al.*, 2025):

$$k = \frac{V}{F \cdot d} \quad (4)$$

Onde  $V$  é o volume de desgaste ( $\text{mm}^3$ ),  $F$  é a força normal aplicada (N) e  $d$  é a distância total de deslizamento (m).

#### 4.3.3.2 Ensaio eletroquímico para análise de corrosão

O ensaio eletroquímico de polarização potencio dinâmica foi realizado com um equipamento potenciostato/galvanostato, modelo Ivium Stat. Emprega-se uma célula convencional de três eletrodos, sendo o de referência o de calomelano saturado (ECS) e contra eletrodo de platina. A medida foi realizada em meio sem agitação, naturalmente aerado e à temperatura ambiente, por meio do eletrólito NaCl na concentração de 3,5% (m/v). O potencial de circuito aberto (OCP) foi monitorado durante a primeira hora de imersão no eletrólito, antes do ensaio de polarização e das análises de impedância eletroquímica. Na polarização potencio dinâmica, o intervalo de varredura foi de -500 mV abaixo e 800 mV acima do OCP, com velocidade de varredura de 0,5 mV/s.

O desempenho das amostras frente a corrosão também foi avaliado por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) em solução de NaCl 3,5% (m/v). Para isso, foram utilizados o mesmo equipamento e a mesma célula convencional de três eletrodos citada anteriormente, utilizando-se uma variação da frequência de 100 kHz a 10 Hz, com amplitude de 10 mV RMS. Os ensaios eletroquímicos foram realizados em triplicata no Laboratório de Corrosão e Proteção Superficial (LCOR) da UCS.

## 5 RESULTADO E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados os resultados, bem como as suas discussões, de acordo com os objetivos, a metodologia e suas etapas propostas neste trabalho.

### 5.1 ESTRUTURA FÍSICA DO REVESTIMENTO

#### 5.1.1 Difração de raio X (DRX)

A Figura 13 apresenta os padrões de difração de raios X (DRX) dos revestimentos de AlCrN depositados sob diferentes condições de pressão de N<sub>2</sub> e de tensão de polarização do substrato.

Os ângulos  $2\theta$  associados aos picos observados estão localizados nas posições entre as do h-AlN (código de referência 01-070-0354) de  $37,7^\circ$  [111]. Adicionalmente, a linha de difração da fase h-Cr<sub>2</sub>N (código de referência 04-014-1025) para um ângulo de  $2\theta$  de cerca de  $42,5^\circ$  [111] é visível. Pode-se também assumir que a linha h-Cr<sub>2</sub>N [110] em cerca de  $37,3^\circ$  se sobrepõe à linha h-AlN [111]. Uma linha distinta de aproximadamente  $44,6^\circ$  pode ser atribuída ao Cr (código de referência 01-077-7589). Uma diminuição na intensidade das linhas originárias das fases h-AlN e h-Cr<sub>2</sub>N, e do Cr, é observada em revestimentos depositados sob menor pressão de nitrogênio. Ao mesmo tempo, a intensidade das linhas de difração, que podem ser atribuídas à fase c-CrN (código de referência 04-004-6868), aumentam. Estas são linhas posicionadas em aproximadamente  $37,6^\circ$  [111],  $43,8^\circ$  [200]. O espectro de difração dos revestimentos, evidencia uma estrutura cristalina cúbica de face centrada de CrN (fcc-CrN) (GILEWICZ *et al.*, 2021). Similar resultados foram observados por Ferreira *et al.*, (2020), Li *et al.*, (2023) e Liu *et al.*, (2024).

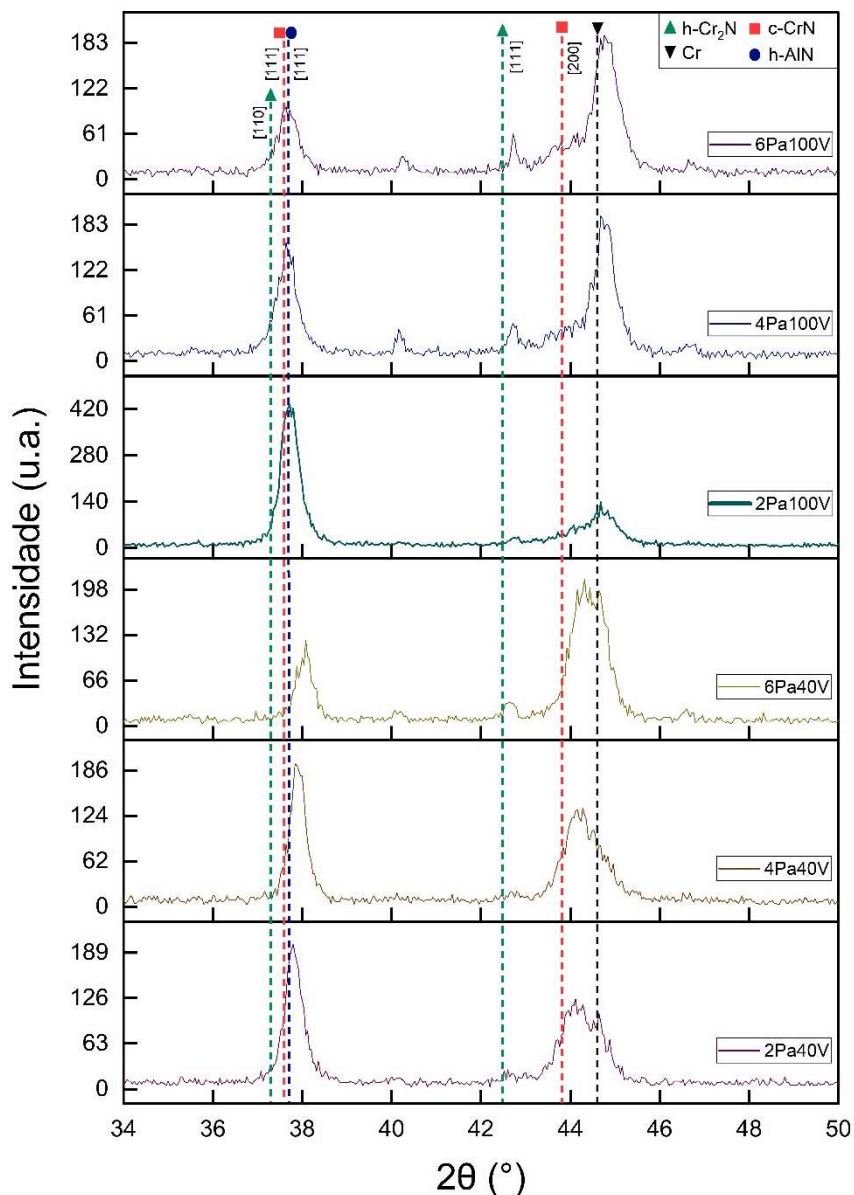


Figura 13. Padrão de difração de raio X das amostras.

O desvio das linhas, em relação aos padrões de referência, provavelmente está relacionado à tensão residual dos revestimentos (REITER *et al.*, 2005), ou à substituição de átomos de Cr por átomos de Al, menores, na rede cristalina do CrN (PULUGURTHA *et al.*, 2007).

Uma intensidade maior na orientação preferencial ao longo dos planos cristalográficos [111], foi observada para os revestimentos 2Pa40V, 4Pa40V e 2Pa100V e uma maior intensidade dos planos cristalográficos [200] foi observada nos revestimentos 6Pa40V, 4Pa100V e 6Pa100V.

Estudos (LEE *et al.*, 2006; SHUANGQUAN *et al.*, 2009; HUY *et al.*, 2024; AKTARER *et al.*, 2025) estabeleceram que a orientação preferencial de revestimentos é controlada pela energia superficial em baixas tensões de polarização do substrato, enquanto a energia de

deformação se torna o fator predominante em condições de alta tensão de polarização do substrato.

O desenvolvimento da textura durante o crescimento do filme envolve uma competição entre as energias de superfície e de deformação. De acordo com a termodinâmica, o desenvolvimento da textura sempre leva o sistema em direção à soma mínima possível de energias, compostas pelas energias de superfície e de deformação. De acordo com Shuangquan *et al.* (2009), quando a energia de deformação é dominante, o filme crescerá ao longo da orientação do plano [111], já quando a energia de superfície é dominante na energia total, os revestimentos crescem ao longo da orientação do plano [200]. De acordo com este conceito, é possível observar na Figura 13, que os revestimentos apresentam diferentes orientações. Os revestimentos 2Pa40V e 2Pa100V aparecem com maior orientação ao plano [111], mostrando que o crescimento foi controlado pela energia de deformação, predominante na energia total. Embora ainda exista um menor pico na orientação [200], o que revela que há um efeito emergente da energia de superfície. Um efeito contrário é observado nos revestimentos 6Pa40V e 6Pa100V, onde a orientação ao plano cristalográfico [200] é maior, controlado pela energia de superfície, com um menor pico na orientação [111], o que revela um menor efeito da energia de deformação. No revestimento 4Pa40V a orientação é ligeiramente maior no plano cristalográfico [111], orientado pela energia de deformação, com forte influência do efeito da energia de superfície, sendo observado o oposto para o revestimento 4Pa100V, onde a orientação é ligeiramente maior no plano cristalográfico [200], orientado pela energia de superfície, com forte influência do efeito da energia de deformação.

Esse resultado demonstra que a energia de superfície, ligado ao plano cristalográfico [200], aumentou com o aumento da pressão parcial de nitrogênio e da tensão de polarização do substrato, tornando-se um fator dominante, em comparação com a energia de deformação.

A orientação preferencial resultante corresponde à orientação com a taxa de crescimento mais rápida em termos de geometria. No caso da estrutura de plano [200], que oferece o menor número de vizinhos, próximos aos átomos incidentes, tem a menor taxa de crescimento do ponto de vista cinético. Por outro lado, os grãos do plano [111], com o maior número de vizinhos interagindo mais próximos, crescem mais rapidamente (TSAI *et al.*, 2014).

Em tensões de polarização do substrato altas, o crescimento do filme é controlado pelo efeito de repulverização catódica. Como para o c-CrN, o plano [200] é o mais denso e, portanto, organiza os átomos de forma a criar "corredores", que facilitam a passagem de partículas incidentes, resultando em uma menor taxa de "frenagem nuclear". Com isso, os grãos do plano

[200] têm maior resistência a bombardeio de íons, e a pulverização catódica de átomos de nitrogênio é suprimida, retendo melhor os átomos de nitrogênio em sua rede cristalina (SHUANGQUAN *et al.*, 2009). Assim, espera-se que os revestimentos de nitreto com alta mobilidade de átomos cresçam ao longo da orientação [200].

Fica evidente que a textura dos revestimentos pode ser alterada aumentando a energia dos íons, aumentando a tensão de polarização do substrato ou aumentando a mobilidade superficial das espécies depositadas, que por sua vez, aumentam a temperatura do substrato. O aumento da mobilidade do átomo, por meio da tensão de polarização do substrato, pode permitir que os átomos se reorganizem e, assim, formem outras texturas para reduzir as energias concorrentes.

Uma estimativa do tamanho de grão é possível através da Fórmula 5 de Scherrer (LAN *et al.*, 2019):

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (5)$$

Onde D é o tamanho do grão na direção perpendicular aos planos da rede, K é a constante de Scherrer, que é 0,9,  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação Cu-K $\alpha$ , que é 1,54 Å,  $\beta$  representa a largura total à meia altura (FWHM) padrão e  $\theta$  é o ângulo de Bragg.

Na Tabela 4 segue os valores médios de D calculados nos picos de difração mais representativos para cada amostra:

Tabela 4. Valores da largura total à meia altura  $\beta$ , do tamanho médio de grão D calculados para cada amostra.

Amostras	$\beta$ (rad)	D (nm)
2Pa40V [111]	0,0139	12,67
4Pa40V [111]	0,0127	14,14
6Pa40V [200]	0,0118	14,14
2Pa100V [111]	0,0147	11,99
4Pa100V [200]	0,0102	14,56
6Pa100V [200]	0,0111	13,54

Como pode ser observado, com o aumento da largura à meia altura ( $\beta$ ), o tamanho de grão diminui, deslocando os picos de difração para ângulos  $2\theta$  maiores. Isso indica que o aumento da tensão de polarização pode resultar tanto no refinamento dos grãos quanto na diminuição do espaçamento interplanar, como mostra a tabela 4. Com o aumento da tensão de

polarização, o aumento da energia do plasma e do bombardeio da superfície explicam a diferença no tamanho dos grãos, o que podem afetar o desempenho do revestimento (LAN *et al.*, 2019). Greczynski *et al.* (2017) e Zhang *et al.* (2025), demonstraram que o aumento no tamanho dos grãos é consistente com a diminuição na porcentagem de Al na liga. Isso ocorre devido à substituição de átomos de Cr por átomos de Al, estendendo a solubilidade do Al na fase cúbica, com o aumento da taxa de fluxo de deposição iônica.

Muitas publicações relatam uma transição da orientação preferencial [111] para [200] com o aumento da proporção íon-átomo, independentemente do tipo de íons, ou seja, íons Ar<sup>+</sup> ou N<sub>2</sub><sup>+</sup> (ADIBI *et al.*, 1993; GREENE *et al.*, 1995; BECKERS *et al.*, 2005; MAHIEU *et al.*, 2009; LI *et al.*, 2023).

De acordo com Zemlicka *et al.* (2021), a proporção íon-átomo é calculada através da relação da taxa de fluxo de deposição iônica ( $J_i / J_d$ ), sendo  $J_i$  representada pela Formula 6:

$$J_i = i * \frac{N_a}{F} \quad (6)$$

Onde,  $i$  é a densidade de corrente de polarização do substrato,  $N_A$  é a constante de Avogadro e  $F$  é a constante de Faraday e,  $J_d$  representada pela Fórmula 7,

$$J_d = g * \rho a \quad (7)$$

Onde,  $g$  é a taxa de deposição e  $\rho a$  é a densidade atômica, 0,094 átomos/Å<sup>3</sup> para AlN.

A Tabela 5 mostra os valores calculados para a taxa de fluxo de deposição iônica íon-átomo versus a fase cristalina preferencial.

Tabela 5. Proporção íon-átomo  $J_i / J_d$  e fase preferencial das amostras.

AMOSTRAS	$J_i / J_d$	Fase
2Pa40V	2,0	[111]
4Pa40V	1,9	[111]
6Pa40V	2,3	[200]
2Pa100V	1,8	[111]
4Pa100V	2,9	[200]
6Pa100V	2,5	[200]

Os valores da taxa de fluxo de deposição iônica, mais baixos encontrados, são para os revestimentos 2Pa40V, 4Pa40V e 2Pa100V coincidindo com a fase [111]. Os valores mais elevados foram encontrados para 6Pa40V, 4Pa100V e 6Pa100V, coincidindo com a fase [200]. Isso pode explicar a transição dos revestimentos entre as fases [111] para [200].

A relação íon-átomo tem uma influência significativa na mobilidade dos átomos durante o crescimento (TSAI *et al.*, 2014). O crescimento de nitreto sob altas relações íon-átomo resulta em mais fluxos de íons de baixa energia, colidindo com o revestimento em crescimento. Portanto, a orientação [200] prefere crescer em condições de pressão de N<sub>2</sub> alto (MAHIEU *et al.*, 2006). Quando o fluxo de energia é muito alto, até mesmo a recristalização ou reestruturação podem ocorrer. Todo o revestimento então busca sua menor energia superficial. A combinação desses efeitos resulta em um crescimento preferencial de grãos [200], o que é consistente com os resultados deste estudo.

Entretanto, o excesso de bombardeios energéticos danifica os revestimentos, durante a deposição, à medida que a pressão de N<sub>2</sub> aumenta. Portanto, o efeito de repulverização catódica torna-se relativamente maior e, conseqüentemente, induz a renucleação. Uma investigação similar da relação energética íon-átomo para revestimento de CrN é abordada por (ENSINGER *et al.*, 2012).

### 5.1.2 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

O método de EDS não fornece uma boa precisão, tanto para elementos leves como o oxigênio, nitrogênio e carbono, quanto para outros elementos, desta forma foi utilizada a relação dos elementos metálicos Al e Cr. Na figura 14 são mostrados os resultados obtidos pela análise de EDS. Ela indica a presença dos elementos Al, Cr e N no revestimento e a relação da concentração de Al nos elementos metálicos.

Os resultados indicam uma diminuição da concentração de alumínio, na relação Al/(Al+Cr), de cerca de 0,82 (2Pa) para 0,78 (6Pa) nos revestimentos de tensão do substrato de -40V, e de 0,80 (2Pa) para 0,78 (6Pa) nos revestimentos de tensão de substrato de -100V.

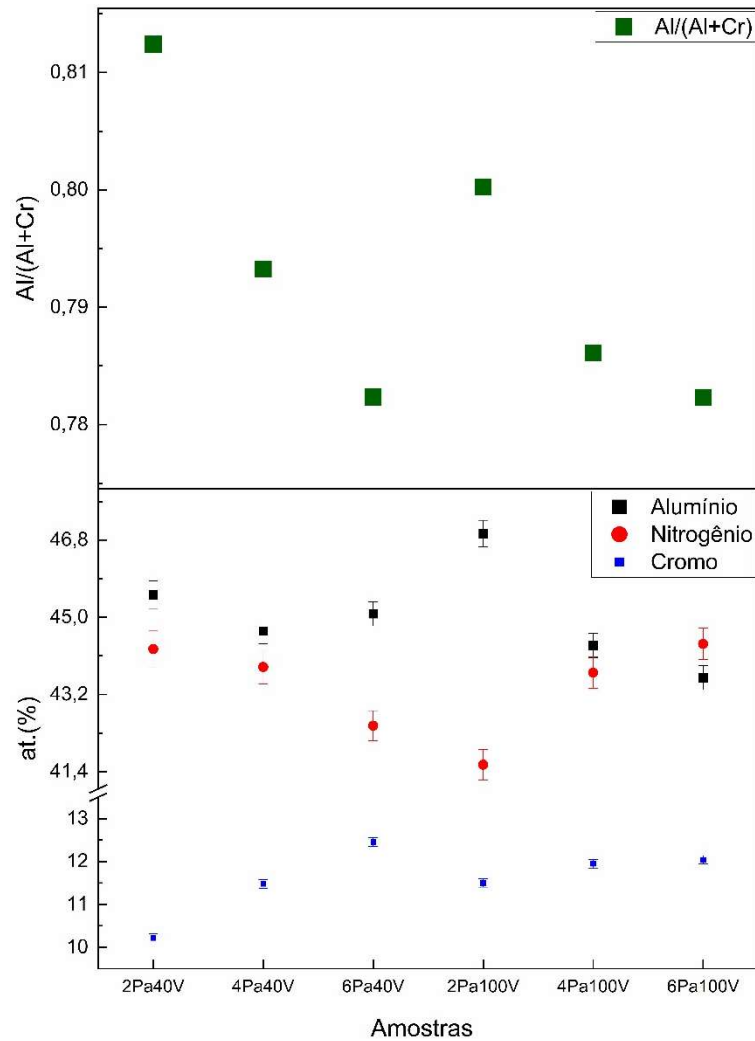


Figura 14. Percentual dos elementos presentes das amostras.

Estes valores são maiores que a máxima solubilidade teórica do Al no sistema fcc-CrN de (60% – 77%) (LAN *et al.*, 2019; CHEN *et al.*, 2020), indicando que os átomos de Al não se dissolveram completamente nas redes fcc-CrN para formar uma solução sólida fcc-AlCrN. A redução de Al está principalmente associada a efeitos de dispersão de gás durante o transporte do cátodo para o substrato. Esse comportamento é atribuído ao estágio de baixa ionização média do Al (+1,7) em comparação com o Cr (+2,1), levando a perda de Al (GILEWICZ *et al.*, 2019 (B); CHEN *et al.*, 2020). Isso pode estar relacionado à menor massa atômica do alumínio, resultando numa maior dispersão dos íons de Al em comparação com o Cr em colisões com íons de  $N_2$  levando à sua menor condensação no substrato.

Reduções de percentual de Al foram descritas por diversos autores, principalmente com o aumento da pressão de  $N_2$  (WANG *et al.*, 2012; BANKO *et al.*, 2019; GILEWICZ *et al.*, 2019 (B); CHEN *et al.*, 2020; CHANG *et al.*, 2021; GILEWICZ *et al.*, 2021; WARCHOLINSKI *et al.*, 2022). Uma segunda observação pode ser notada com o aumento da concentração de

nitrogênio, onde um maior número de colisões com íons de nitrogênio, leva a uma menor condensação de alumínio no substrato, reduzindo assim sua concentração.

O aumento da tensão de polarização do substrato associado ao aumento da pressão parcial de  $N_2$ , podem ser responsáveis pela redução do Al no revestimento, uma vez que a tensão aumenta o efeito de *reesputtering*. Uma quantidade maior de átomos de  $N_2$ , a altas pressões, contribuem para as diferenças nas concentrações dos elementos do revestimento.

A substituição dos átomos de Al por átomos de Cr na rede cristalina, fica evidente na Figura 14, onde a redução da proporção do alumínio coincide com o aumento preferencial ao longo do plano cristalino [200]. Comportamento este observado por Li *et al.* (2023).

### 5.1.3 Taxa de deposição e espessura da camada

As espessuras obtidas e as taxas de deposição calculadas são mostradas graficamente na Figura 15.

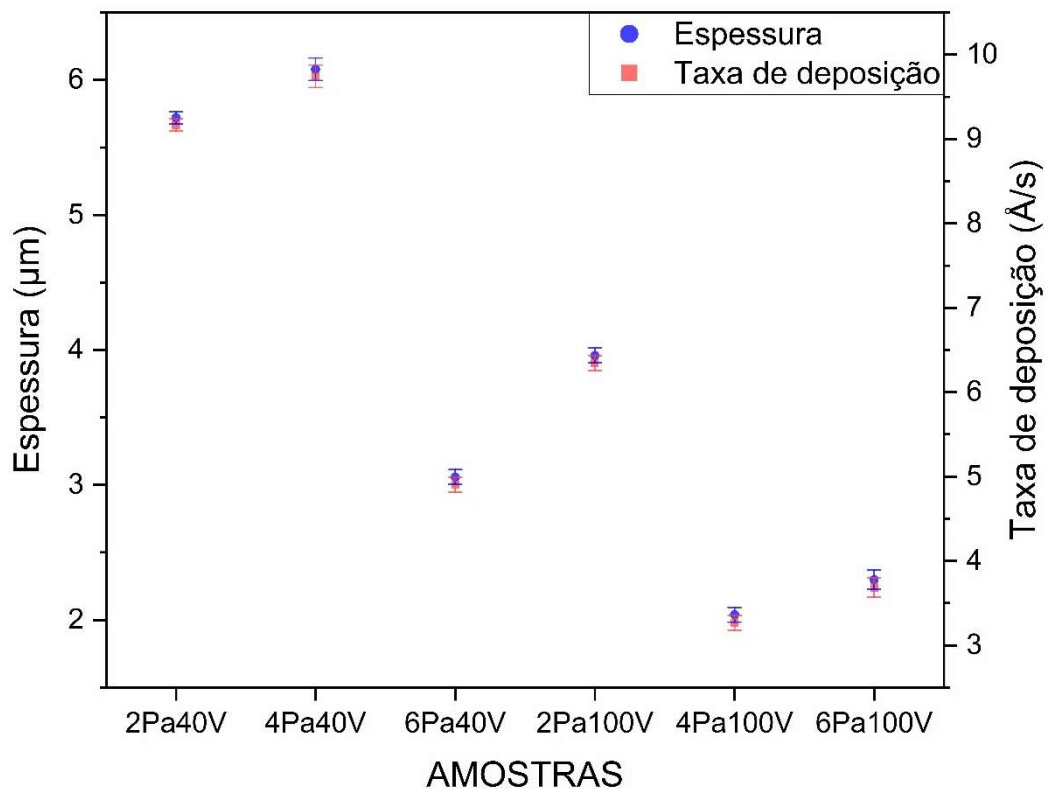


Figura 15 - Valores de espessura de camada e taxa de deposição encontrados.

Kuprim *et al.* (2023) explica que os parâmetros de formação dos revestimentos, por exemplo, tensão de polarização do substrato, pressão parcial do gás reativo, tensão dos catodos, temperatura do substrato, velocidade de rotação do suporte do substrato e distância fonte-substrato, afetam fortemente as propriedades dos revestimentos. A taxa de deposição do revestimento, sua estrutura e orientação preferencial, composição química, propriedades mecânicas e especialmente tribológicas são influenciadas, entre outras, pela tensão de polarização do substrato e pela pressão do gás reativo.

Tanto para as amostras onde a tensão de polarização do substrato de -40V, quanto para as amostras de -100V, foi possível observar que, a pressões menores de N<sub>2</sub>, a espessura da camada do revestimento foi maior, em relação a pressões maiores de N<sub>2</sub>. A literatura indica que, neste caso são dois fatores que contribuem para a redução da camada e conseqüentemente da taxa de deposição. A primeira é a variação da energia dos íons que interagem com o substrato. A tensão do bias, contribui para o aumento da energia dos íons que são direcionados ao substrato. Íons com alta energia contribuem para o efeito de repulverização catódica, “*resputtering effect*”, e que acabam por remover alguns átomos, de fraca ligação, já instalados no revestimento. Este efeito influencia fortemente o crescimento do revestimento (GILEWICZ *et al.*, 2019 (A); LI *et al.*, 2019; KUPRIN *et al.*, 2023; MUHAMMED *et al.*, 2024). Neste sentido, com maiores tensões de bias, a taxa de deposição diminui.

O segundo fenômeno que ocorre, é devido ao aumento da pressão parcial de nitrogênio. Quando a pressão de N<sub>2</sub> é alta o suficiente, a formação de uma fina camada de nitreto de AlCr é formado na superfície do cátodo, chamado de envenenamento catódico, “*target poisoning*”. A fase AlN se decompõe a 3000 °C. Esta temperatura é significativamente superior ao ponto de fusão do Cr (1870 °C) (GILEWICZ *et al.*, 2019 (B)). Isso significa que a fase de nitreto de alumínio (AlN) se forma na parte superior do catodo de AlCr, o que reduz a taxa de pulverização catódica e a espessura dos revestimentos diminui com o aumento da pressão de N<sub>2</sub>. A altas pressões, a taxa de evaporação do nitreto de AlCr é muito menor que a da liga metálica do cátodo, o que é responsável pela diminuição inicial na taxa de deposição. Neste caso, quando existem altas pressões de gás N<sub>2</sub> e altas tensões de bias, as espessuras e taxas de deposição são menores.

Resultados similares foram encontrados por Li *et al.* (2003), Wang *et al.* (2012), Gilewicz *et al.* (2019) (B), Gilewicz *et al.* (2021) e Huy *et al.* (2024). Tang *et al.* (2020) e Panjan *et al.* (2022), onde apontaram que espessuras de filme maiores, a energia de deformação torna-se dominante e a orientação preferencial [111] resulta do alívio da energia de deformação, em

contrapartida, revestimentos de menor espessura torna-se dominante a orientação [200], isso fica evidente na Figura 16, onde se relaciona a espessura com o plano cristalográfico preferencial.

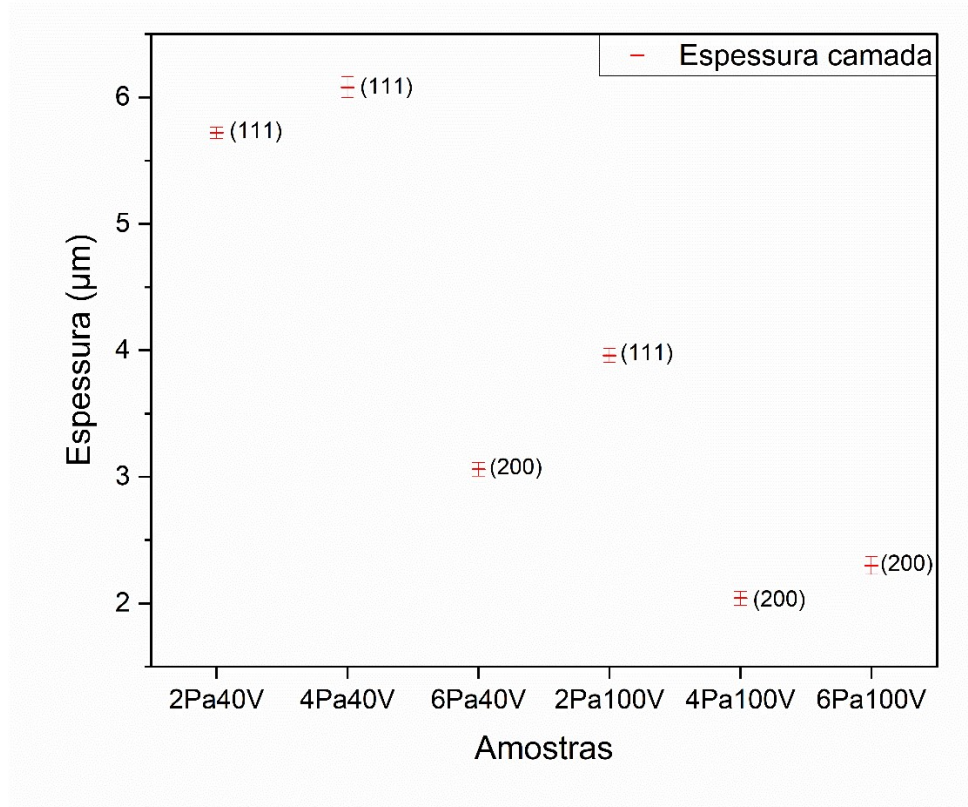


Figura 16 - Valor da espessura dos revestimentos e suas orientações dos planos preferenciais.

#### 5.1.4 Rugosidade

A Tabela 6 apresenta os resultados obtidos de rugosidade Ra e Rz para as amostras. Observa-se que com o aumento da pressão parcial de N<sub>2</sub>, existe uma redução na rugosidade, e da mesma forma, esta redução também se dá para o aumento da tensão de polarização do bias. Os maiores valores de rugosidade, foram encontrados para as amostras 2Pa40V e 4Pa40V. Uma baixa tensão de bias associado a uma baixa pressão de N<sub>2</sub>, proporcionam um maior caminho livre “free path” para os átomos em deslocamento, reduzindo o efeito de *resputering*, permitindo uma aglomeração e crescimento destes defeitos no substrato.

Tabela 6. Resultado da medição de rugosidade das amostras em Sa e Sz.

Amostra	2Pa40V		2Pa100V	
	média	desvio padrão	média	desvio padrão
Rugosidade (Ra) $\mu\text{m}$	0,106	0,007	0,071	0,013
Rugosidade (Rz) $\mu\text{m}$	1,258	0,167	1,290	0,406

Amostra	4Pa40V		4Pa100V	
	média	desvio padrão	média	desvio padrão
Rugosidade (Ra) $\mu\text{m}$	0,105	0,012	0,042	0,007
Rugosidade (Rz) $\mu\text{m}$	1,244	0,114	0,576	0,129

Amostra	6Pa40V		6Pa100V	
	média	desvio padrão	média	desvio padrão
Rugosidade (Ra) $\mu\text{m}$	0,050	0,007	0,041	0,005
Rugosidade (Rz) $\mu\text{m}$	0,622	0,100	0,616	0,156

Este efeito contribui para o aumento da taxa de deposição (ABDOOS *et al.*, 2020), como mostrado na Figura 17.

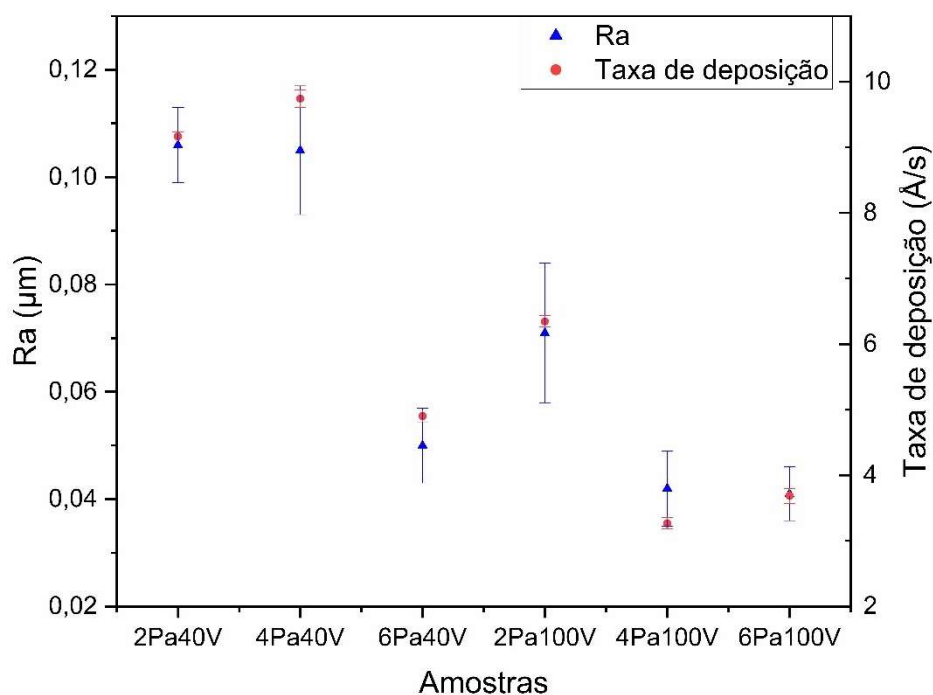


Figura 17. Rugosidade versus a taxa de deposição.

Já nas amostras 4Pa100V e 6Pa100V foram encontrados os menores valores de rugosidade. Aqui novamente, existem duas principais razões, sendo a primeira, o

bombardeamento iônico, onde partículas aceleradas pela alta energia de polarização do bias, colidem com o revestimento e removem as macropartículas fracamente ligadas à superfície “*resputtering*”. A segunda razão é o envenenamento catódico “*target poisoning*”, onde nitretos metálicos são formados no alvo. Isso reduz significativamente a emissão de plasma do arco, onde o ponto de fusão do nitreto é maior em relação ao material do cátodo, e a emissão do número de partículas emitidas do arco é menor. Materiais como o AlN, onde o ponto de fusão é em torno de 3000°C, a formação de macropartículas no catodo é reduzida, melhorando a qualidade superficial do revestimento. Estes fenômenos associados a redução da rugosidade com o aumento da pressão do nitrogênio e o aumento da tensão de polarização do bias, foram amplamente descritas por Harris *et al.* (2004), Chokwatvikul *et al.* (2011), Warcholinski *et al.* (2021), Kuprin *et al.* (2023) e Muhammed *et al.* (2024).

A rugosidade está muito associada aos defeitos do revestimento. Estes defeitos se apresentam como protuberâncias, furos ou crateras, e estas discontinuidades são as mais comuns na microestrutura dos revestimentos produzidos por CAE. Existem muitas razões para a formação destes defeitos, entre eles, defeitos do substrato durante a preparação, posição do substrato em relação ao cátodo, onde regiões paralelas ao cátodo podem permanecer “sombreadas” durante o crescimento do revestimento. Um grande número de defeitos superficiais resulta em uma rugosidade mais alta (WARCHOLINSKI *et al.* 2021).

### **5.1.5 Morfologia da superfície e defeitos**

Na Tabela 7 são apresentados os resultados da contagem dos defeitos superficiais e sua área média. Nos dados, é possível perceber uma redução no tamanho dos defeitos, à medida que a pressão parcial de N<sub>2</sub> aumenta, de 0,37 μm<sup>2</sup> (2Pa40V) para 0,28 μm<sup>2</sup> (6Pa40V) e de 0,27 μm<sup>2</sup> (2Pa100V) para 0,19 μm<sup>2</sup> (6Pa100V). Nesse processo, a redução do tamanho dos defeitos é alcançada por meio de um mecanismo conhecido como envenenamento catódico. Isso ocorre quando há gás reativo suficiente, presente durante o processo de deposição, levando à formação de uma camada composta, geralmente o nitreto do material do cátodo, na sua superfície, resultando assim, no envenenamento do cátodo. Em alguns casos, essas camadas compostas têm pontos de fusão significativamente mais altos do que o material do cátodo, levando assim a uma redução na evaporação do material do cátodo e, conseqüentemente, nos defeitos.

Tabela 7. Resultado da contagem de defeitos pelo software ImageJ.

Amostras	Área média dos defeitos ( $\mu\text{m}^2$ )	Número total de defeitos	Área total dos defeitos ( $\mu\text{m}^2$ )	Fração ocupada pelos defeitos (%)
2Pa40V	0,37 $\pm$ 0,77	6876	2572,0	12,9%
4Pa40V	0,23 $\pm$ 0,39	12178	2860,2	14,4%
6Pa40V	0,28 $\pm$ 0,39	12058	3410,2	17,1%
2Pa100V	0,27 $\pm$ 0,59	7023	1895,5	9,5%
4Pa100V	0,26 $\pm$ 0,41	12080	3103,2	15,6%
6Pa100V	0,19 $\pm$ 0,30	10151	1893,7	9,5%

Junto com a redução do tamanho dos defeitos, está associado a redução da taxa de deposição como visto anteriormente. O mesmo fenômeno é percebido para o aumento da tensão de bias, onde a área média dos defeitos reduz de 0,37  $\mu\text{m}^2$  (2Pa40V) para 0,27  $\mu\text{m}^2$  (2Pa100V) e 0,28  $\mu\text{m}^2$  (6Pa40V) para 0,19  $\mu\text{m}^2$  (6Pa100V).

Com uma pressão maior de  $\text{N}_2$ , associado a uma tensão de bias maior, o caminho livre médio “*free path*” das partículas diminui, e com isso há um aumento nas colisões, aumentando o número de partículas fracamente aderidas ao substrato. Estas partículas são facilmente removidas por outras partículas incidentes, reduzindo o tamanho dos defeitos. Vários autores em seus estudos, como, Harlin *et al.* (2006), Hamzah *et al.* (2007), Gilewicz *et al.* (2019) (B), Warcholinski *et al.* (2020) (A), Warcholinski *et al.* (2021) e Muhammed *et al.* (2024), obtiveram similar observação em relação a variação da pressão e da tensão do bias.

A eficiência de ionização no processo PVD-CAE é de aproximadamente 80%. Grande parte da energia é carregada pela ionização do gás  $\text{N}_2$ , portanto, a altas pressões de gás  $\text{N}_2$ , as macropartículas não são ionizadas totalmente, levando a um aumento no número de macropartículas na superfície. Porém, o processo de CAE é sempre acompanhado do fenômeno de repulverização “*resputtering*”, que dependem da energia dos íons e que levam a redução das macropartículas (LI *et al.*, 2019).

Esta redução das macropartículas também é verificada nas medidas de rugosidade  $R_a$  e  $R_z$  (que é aproximadamente 10x maior que  $R_a$ ), de acordo com a Figura 18, onde os maiores valores de rugosidade, são percebidas a menores pressões de  $\text{N}_2$ , reduzindo assim com seu aumento. Também se observa um número de macropartículas reduzida, à medida que o seu tamanho médio cresce. Existem algumas razões para a mudança no número de macropartículas na superfície do revestimento. Uma delas é o bombardeio de íons. Neste processo, os íons acelerados por alta tensão de polarização do substrato, colidem com o revestimento e podem remover macropartículas fracamente ligadas da superfície, *etching*.

Embora o fenômeno de *resputtering* não explique totalmente a redução das macropartículas, muitos autores como Huang *et al.* (2003), Wang *et al.* (2008), Warcholinski *et al.* (2012), Salamaia *et al.* (2021) e Kuprim *et al.* (2023), identificaram que a contaminação por macropartículas é afetada pela polarização do substrato. Quanto maior a tensão de polarização, melhor a morfologia dos filmes. Em seu estudo, Warcholinski *et al.* (2021), ainda cita um outro fenômeno que pode ocorrer, onde macropartículas carregadas negativamente no plasma são repelidas pelo substrato polarizado negativamente. A força repulsiva é determinada não apenas pela intensidade do campo elétrico, mas também pela quantidade de carga na superfície das macropartículas.

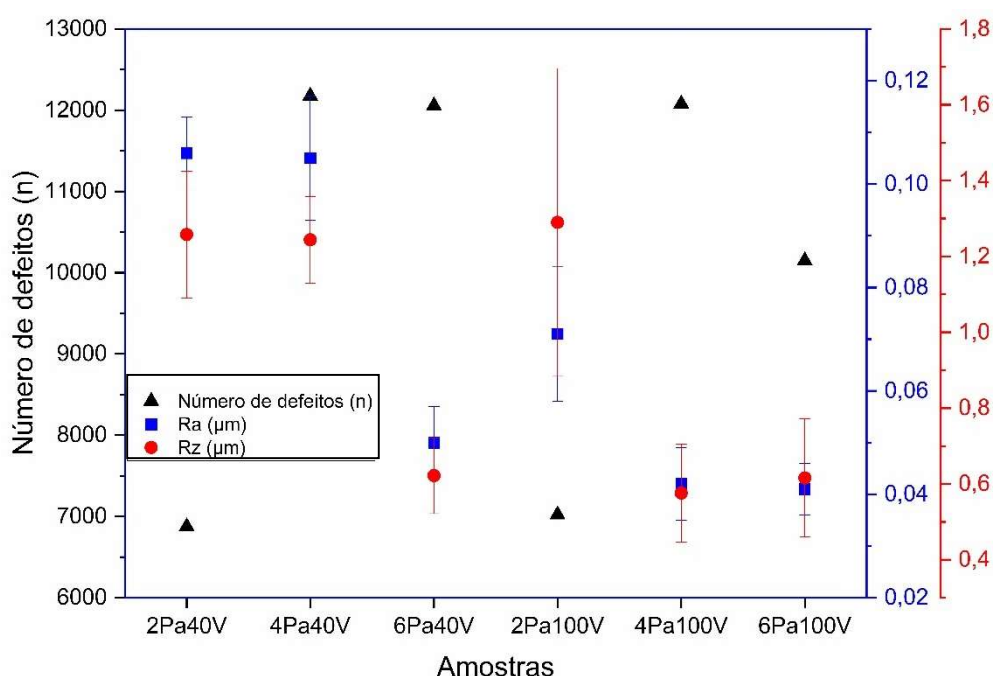


Figura 18. Relação do número de defeito e a rugosidade das superfícies.

Um estudo detalhado sobre este fenômeno, relatado por Warcholinski *et al.* (2021), foi feito por Huang *et al.* (2003). Ele explica que antes de atingir a superfície de um substrato, as macropartículas atravessam um espaço de plasma entre o cátodo e o substrato. Durante o período de transporte das macropartículas no plasma, a variação de seu tamanho é desprezível, geralmente inferior a 3,5%. A massa e o tamanho das macropartículas são enormes em relação aos dos elétrons, íons ou átomos neutros no plasma, que colidem aleatoriamente com as macropartículas e são prontamente absorvidos por elas. Estas colisões com elétrons e íons alteram o estado de carga das macropartículas. Devido à grande diferença de massa entre elétrons

e íons, o efeito de carga dos elétrons é muito mais forte do que o dos íons, resultando em uma carga negativa líquida na superfície das macropartículas.

O plasma *sheath* com profundidades que variam de micrômetros a milímetros, dependendo das tensões aplicadas, está presente próximo à superfície do substrato, conforme Figura 19. A maior parte da tensão que cai entre o plasma e o substrato polarizado está dentro do plasma *sheath* para manter o estado característico quase neutro do plasma. Portanto, o plasma *sheath* atua como um escudo entre o plasma e o substrato, e as polarizações exercidas sobre o plasma atuam, na verdade, sobre o *sheath*. As micropartículas quase não são afetadas pelas polarizações aplicadas ao substrato na área neutra do plasma, até entrarem no *sheath*, mesmo estando carregadas negativamente. Assim, o movimento e o estado das macropartículas no *sheath* em relação às polarizações são muito importantes, no que diz respeito as macropartículas.

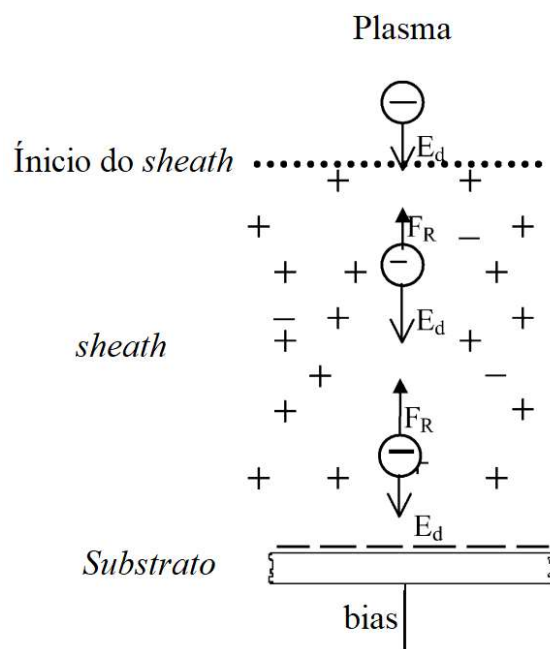


Figura 19. Ilustrações esquemáticas do carregamento e movimento das macropartículas no plasma Sheath (adaptado HUANG *et al.*, 2003).

Na Figura 20, são apresentadas as imagens de micrografias da superfície das amostras. Nelas é possível observar uma redução nas macropartículas, à medida que a pressão de  $N_2$ , associado a maior tensão do substrato, aumentam.

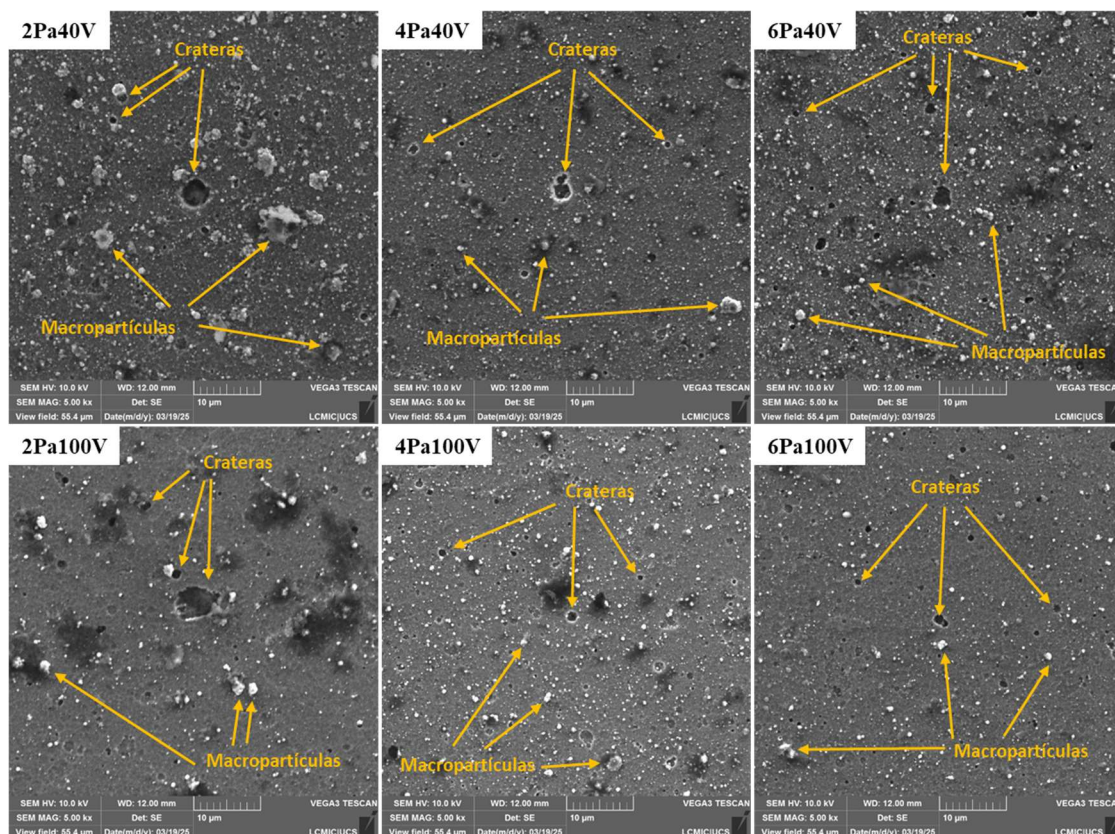


Figura 20. Imagens MEV da superfície de cada amostra.

Na figura 20, não só macropartículas são observadas, mas também “crateras”. A ligação entre as macropartículas e a matriz circundante, é fraca, principalmente devido ao acúmulo de tensões no revestimento em crescimento, algumas macropartículas se desprendem do revestimento, deixando uma cratera na superfície. A formação de tal cratera também pode ser causada por forças externas, como a limpeza após a remoção da amostra revestida da câmara de deposição. Dependendo do momento do desprendimento (durante ou após a deposição), áreas de substrato exposto podem ser encontradas no fundo desses orifícios. Se o defeito nodular se desprender do revestimento durante o processo de deposição, a cratera criada é coberta pelo revestimento ainda em crescimento. A microestrutura do revestimento sobreposto é altamente colunar e porosa, com baixa coesão. A Figura 21 mostra uma imagem de MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura) da seção transversal de uma fratura com uma macropartícula, formada a partir de uma “semente”. Os defeitos nodulares provavelmente se desprenderam durante a fase de resfriamento, onde a tensão interna foi aumentada pela tensão térmica, deixando uma cratera exposta (PANJAN *et al.*, 2020).

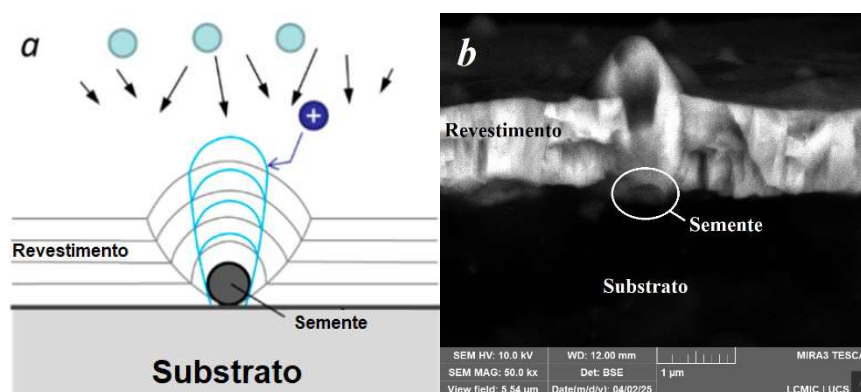


Figura 21. (a) Esquema de uma seção transversal de um nódulo; a forma depende principalmente da distribuição do fluxo dos átomos incidentes (adaptado de PANJAN *et al.*, 2020); (b) Imagem MEV transversal de uma fratura do revestimento, mostrando um defeito nodular vertical típico (o autor, 2025).

De acordo com Muhamed *et al.* (2024), os mecanismos de formação destes defeitos são complexos e ainda são objeto de pesquisa contemporânea. Uma vasta bibliografia sobre eles é encontrada na literatura.

## 5.2 PROPRIEDADES FÍSICAS

### 5.2.1 Dureza e módulo de elasticidade

Na Tabela 8 são apresentados os valores de microdureza  $H$ (GPa), o módulo de elasticidade complexo  $E^*$ (GPa), as relações  $H/E^*$ ,  $H^3/E^{*2}$  e  $W_e/W_t$  (trabalho elástico e trabalho total), obtidos através do ensaio de nanoindentação.

Os valores de dureza para as amostras de tensão de polarização de -40V, 2Pa40V, 4Pa40V e 6Pa40V são praticamente iguais. Já as amostras com valor de tensão de polarização de -100V apresentaram uma maior dureza, atingindo um máximo de 33,8 GPa para a amostra 2Pa100V. Conforme discutido anteriormente, uma maior tensão de polarização do bias, fornece plasma com maior energia e densidade, o que refina o tamanho dos grãos e melhora a compactação do revestimento, aumentando assim a dureza.

Tabela 8. Valores encontrados do ensaio de nanoindentação para as amostras.

Propriedade	2Pa40V	4Pa40V	6Pa40V	2Pa100V	4Pa100V	6Pa100V
H [GPa]	10,1 ±1,1	11,6 ±2,4	11,9 ±0,9	33,8 ±6,1	31,8 ±6,3	12,6 ±0,8
E*[GPa]	299,2 ±46,5	328,5 ±54,5	352,1 ±50,2	514,8 ±98,2	505,9 ±51,4	325,8 ±40,2
H/E	0,034 ±0,006	0,035 ±0,004	0,034 ±0,004	0,067 ±0,015	0,063 ±0,008	0,039 ±0,006
H <sup>3</sup> /E* <sup>2</sup>	0,013 ±0,005	0,015 ±0,005	0,014 ±0,004	0,164 ±0,094	0,131 ±0,054	0,020 ±0,007
We/Wt	0,342 ±0,049	0,340 ±0,052	0,376 ±0,057	0,590 ±0,048	0,539 ±0,053	0,393 ±0,021

A influência da tensão de polarização na dureza do revestimento provém principalmente de dois aspectos. O aumento da tensão de polarização negativa fornece mais energia cinética ao plasma e aumenta a densidade do plasma que atinge o substrato. Ao mesmo tempo, os defeitos de macropartículas são efetivamente restringidos e a dureza do revestimento aumenta. Por outro lado, em tensões muito altas, o bombardeio de partículas em alta velocidade aumenta a temperatura do substrato e causa o relaxamento e a recristalização dos revestimentos, o que reduz a dureza. Portanto, existe um equilíbrio entre esses dois aspectos (LAN et al., 2019). Este fenômeno é observado na Tabela 8, entre as amostras de tensão de polarização de substrato de -100V, onde uma redução na dureza é percebida juntamente com o aumento da pressão de N<sub>2</sub>, de 33,8 GPa para 12,6 GPa.

Wang *et al.* (2012), obteve similar resultado e atribui as diferenças de dureza, primeiramente, ao aumento da tensão de polarização ou a diminuição da pressão parcial de nitrogênio, como observado. As fases Cr<sub>2</sub>N e AlN foram detectadas e são mais acentuadas nos revestimentos de baixa dureza, e vão reduzindo ou desaparecem nos revestimentos de maior dureza, devido ao mecanismo de bombardeio e ao fenômeno de *resputtering*. Assim, a maior dureza dos revestimentos na tensão de polarização de -100 V associado a menores pressões parcial de nitrogênio, pode ser explicada pelo fenômeno de endurecimento, induzido pela forte energia coesiva dos contornos de grão. Em segundo lugar, a tensão de polarização mais alta ou a pressão parcial de nitrogênio mais baixa, podem induzir energias de bombardeio desnecessárias, resultando no relaxamento da rede cristalina que induz a redução da dureza, como discutido anteriormente.

Kuprin *et al.* (2023) também atribui esta variação a uma mudança nas tensões compressivas nos revestimentos. Vários autores, como Veprek *et al.* (1998), Pfeiler *et al.* (2007),

Chang *et al.* (2011) e Tillmann *et al.* (2024), atribuem a redução de dureza, principalmente pela mudança da estrutura cristalina cúbica (c) para uma estrutura hexagonal (h) mais acentuada. Atribui-se isso ao fato de os átomos de Al terem sido dissolvidos na rede cúbica do CrN, o que poderia gerar tensão, bem como deformação no revestimento e dificultar o movimento das discordâncias resultando no aumento da dureza. Revestimentos com uma maior intensidade de h-AlN tendem a apresentar menor dureza devido a característica desta fase (FAN *et al.*, 2017), como é comprovado na Figura 13.

Zhang *et al.* (2008) sintetizaram revestimentos de CrN usando pulverização catódica por magnetron DC e analisaram os efeitos de diferentes polarizações de substrato. Os resultados mostraram que, à medida que a polarização do substrato aumentava, o fluxo iônico próximo à região do substrato aumentava e a energia iônica média incidente no filme em crescimento também aumentava. Esse bombardeio transfere energia para o revestimento, aumentando a mobilidade atômica e fornecendo difusão superficial suficiente, melhorando assim a cristalinidade do filme fino. Esse efeito é frequentemente descrito como um recozimento localizado de curto prazo da região afetada pela implantação, comumente referido como um “pico térmico”. Desta forma, o bombardeio de íons de alta energia também pode causar danos à estrutura do filme, quando a polarização do substrato se torna excessivamente alta, desencadeando o efeito Hall-Petch inverso (KOCH *et al.*, 2001; TSAI *et al.*, 2025). Nesse regime, a dureza diminuiu para manter a alta densificação do filme. Este fenômeno pode explicar a baixa dureza encontrada no revestimento 6Pa100V, apesar da alta tensão do substrato aplicada. Esses resultados sugerem que existe uma faixa de polarização ideal, que equilibra cristalinidade, densificação e desempenho mecânico. Resultados de redução de dureza com aumento de tensão de bias foram encontrados por Tsai *et al.* (2025).

Outras relações podem ser extraídas do ensaio de nanoindentação, e uma delas são as relações  $H/E$  e  $H^3/E^2$ , que significam melhor capacidade de carga, bem como melhor resistência à deformação plástica e tenacidade à fratura, respectivamente, propriedades de importância tribológica dos revestimentos. (ADESINA *et al.*, 2018; LEYLAND *et al.*, 2000; CHEN *et al.*, 2020; WARCHOLINSKI *et al.*, 2020 (A); GRENADYOROV *et al.*, 2022).

Alguns pesquisadores relatam que o valor  $H/E^*$  é proporcional à resistência à tenacidade do revestimento, e o  $H^3/E^{*2}$  é proporcional à resistência do revestimento à deformação plástica (ZANG *et al.*, 2013; CHANG *et al.*, 2015). O revestimento com trabalho elástico ( $W_e$ ) mais alto, geralmente apresenta maior resistência à fratura (MUSIL *et al.*, 2002; LIU *et al.*, 2014).

Na Figura 22 são apresentados o comportamento dos revestimentos de acordo com estas relações. Com isso, é possível observar que os revestimentos 2Pa100V e 4Pa100V possuem a maior resistência a tenacidade e a deformação plástica em relação aos outros revestimentos, que se mantiveram com valores similares. Este comportamento coincide com o o comportamento encontrado no ensaio de dureza, onde os mesmos revestimentos tiveram o maior valor de dureza. Pesquisadores como Fan *et al.* (2019) e Atmani *et al.* (2021) atribuem as alterações nas propriedades mecânicas dos revestimentos a diversos fatores, como a microestrutura, textura, tamanho do grão, efeito do substrato, comportamento de deformação, a morfologia da superfície e defeitos internos como vazios, tiveram grande influência na dureza do revestimento.

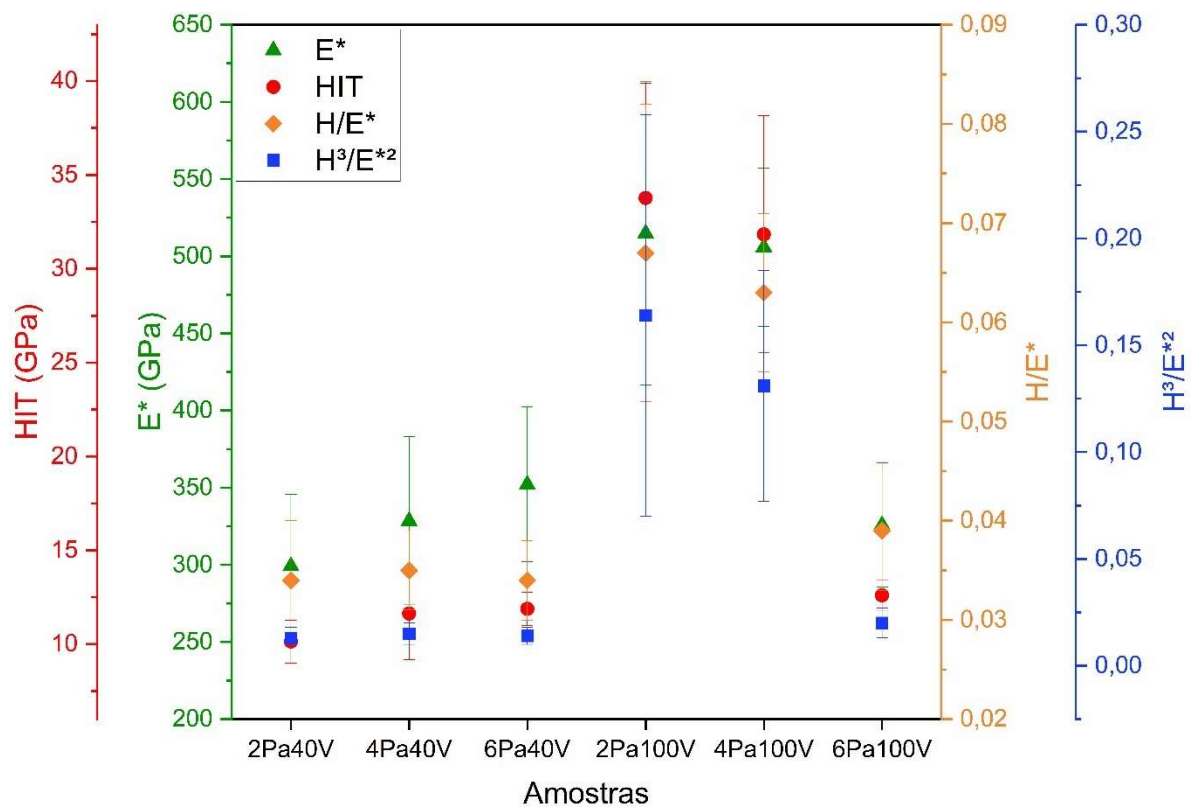


Figura 22. Dureza HIT e módulo de elasticidade E encontrado nas amostras.

### 5.2.2 Adesão

Como resultado da indentação VDI3198, uma tensão de cisalhamento entre o substrato e o revestimento é induzida. As micrografias destes danos são apresentadas na Figura 23.

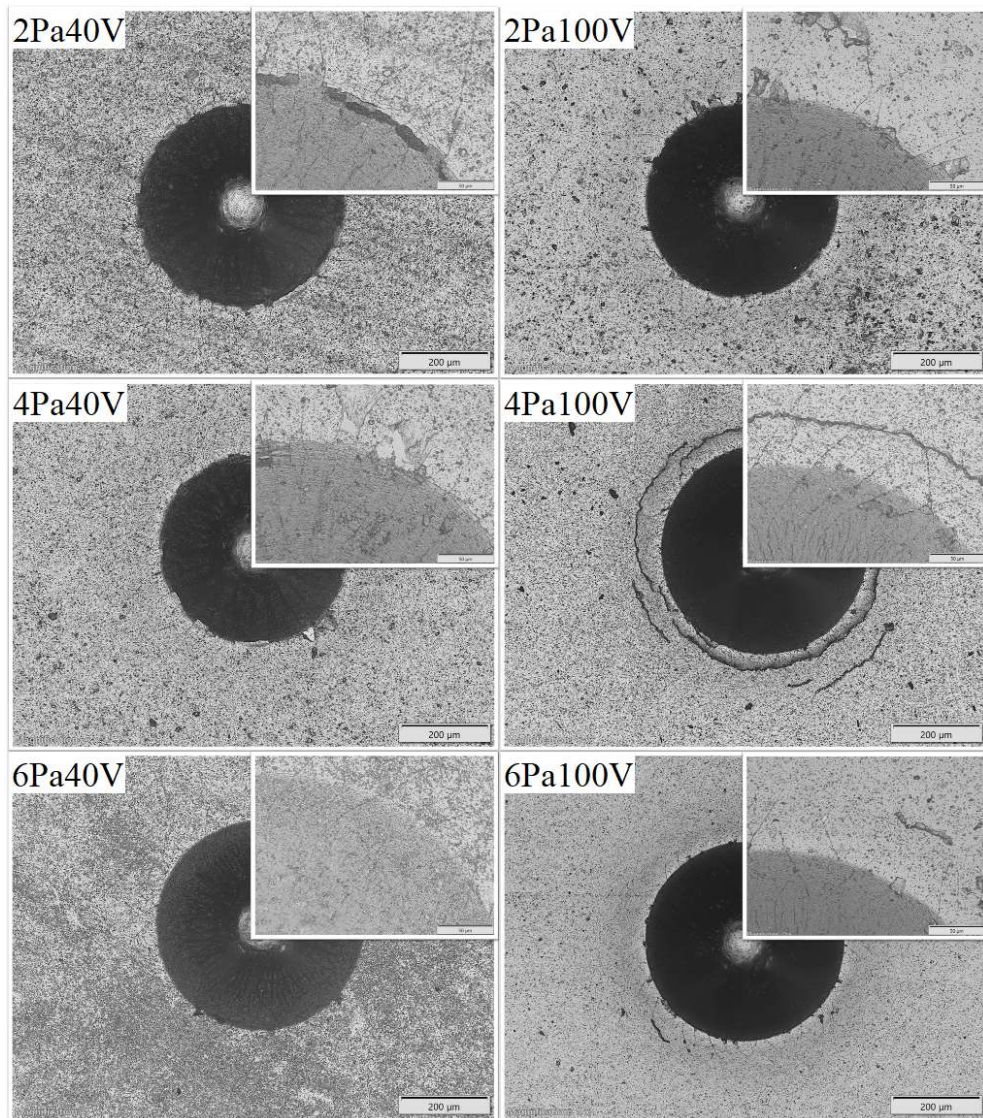


Figura 23. Micrografia da indentação das amostras conforme norma VDI 3198.

De acordo com vários autores, Cai *et al.* (2011), Bhushan *et al.* (2020), Chen *et al.* (2020) e Warcholinski *et al.* (2020) (B), a adesão do revestimento ao substrato é uma de suas propriedades mais importantes. A adesão afeta significativamente a resistência ao desgaste dos revestimentos. Danos durante a aplicação dos revestimentos, como fissuras ou delaminação, degradam significativamente as propriedades de resistência ao desgaste. Isso depende de muitos fatores, incluindo a dureza e a rugosidade do substrato.

Nas imagens é possível perceber que à medida que a pressão de N<sub>2</sub> aumenta e associada a tensão do substrato, os revestimentos apresentam ligeira melhora em relação a presença de fraturas radiais e delaminações, apresentando uma ótima adesão e coesão, sendo suas classificações, de acordo com a norma VDI 3198, mostradas na Tabela 9. De acordo com Cai *et*

*al.* (2011), a adesão dos tratamentos de AlCrN são similares entre si, independente da variação de pressão parcial de N<sub>2</sub> utilizada.

Tabela 9. Classificação da adesão dos revestimentos de acordo com a norma VDI3198.

Amostra	Classificação VDI 3198
2Pa40V	HF3
4Pa40V	HF3
6Pa40V	HF1
2Pa100V	HF3
4Pa100V	HF2
6Pa100V	HF1

Delaminações na fronteira entre o revestimento e a indentação, são percebidas para os revestimentos 2Pa40V, 4Pa40V e 2Pa100V. Já para os revestimentos 6Pa40V, 4Pa100V e 6Pa100V, é percebido apenas trincas radiais, com uma maior intensidade para o revestimento 4Pa100V. Uma relação possível é em relação ao número de defeitos que é coincidente com os resultados encontrados, onde o menor número de defeitos está relacionado aos revestimentos classificados como HF1 e HF2. Outro importante característica é a melhora da adesão dos revestimentos, com o aumento da pressão de N<sub>2</sub>. Resultados similares foram encontrados por Cai *et al.* (2011), Ravi *et al.* (2016), Gilewicz *et al.* (2021), Warcholinski *et al.* (2021) e Kuprin *et al.* (2023).

Gilewicz *et al.* (2019) (A), Tillmann *et al.* (2019) e Warcholinski *et al.* (2021), descrevem que as pequenas trincas radiais e pequenas delaminações na fronteira entre o revestimento e a indentação, são resultado de uma adesão coesiva, visto que os revestimentos possuem alta dureza e isso é característico desta propriedade.

## 5.3 DESEMPENHO DOS REVESTIMENTOS

### 5.3.1 Tribologia

As propriedades tribológicas dos revestimentos dependem de múltiplos parâmetros, incluindo a microestrutura, o tamanho do grão, a densidade, a qualidade da superfície e a tensão residual nos revestimentos (TANG *et al.*, 2020). O coeficiente de atrito dos revestimentos de AlCrN são apresentados na Figura 24 exibem uma tendência de curva semelhante. As primeiras 600 rotações, aproximadamente, o coeficiente de atrito dos revestimentos aumenta acentuadamente e, em seguida, permanece quase constante até o fim do experimento nas voltas subsequentes. Essa variação da curva está de acordo com o princípio básico do desgaste, que geralmente é aceito como dividido em três períodos: o estágio de amaciamento, o estágio estável e o estágio final de desgaste severo (FAN *et al.*, 2017).

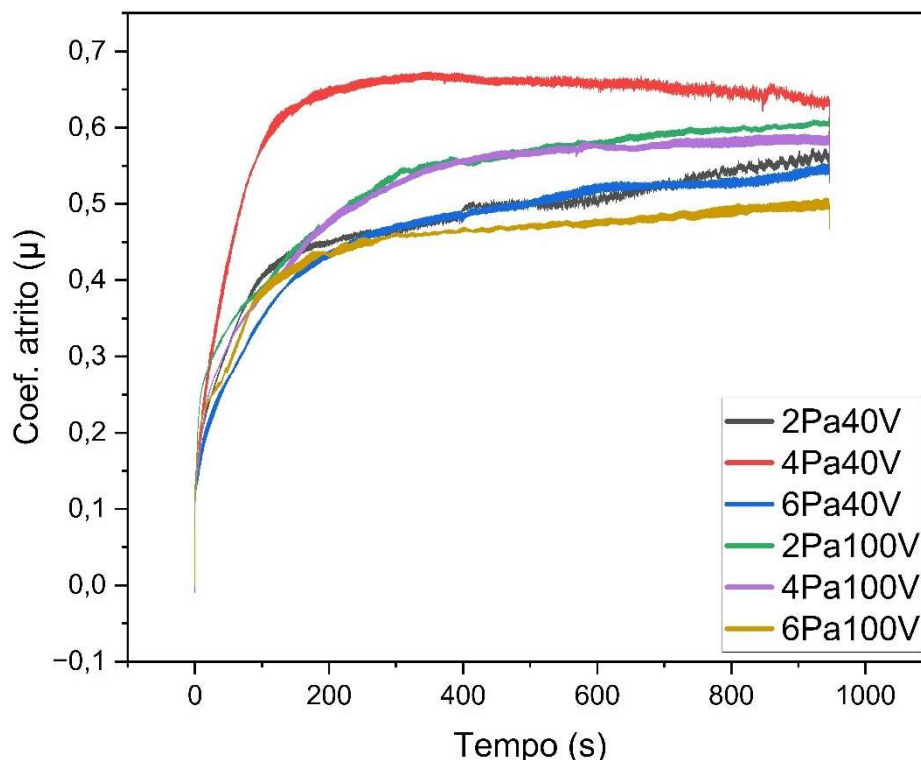


Figura 24. Valores do coeficiente de atrito do ensaio *ball-on-disc* para as diferentes amostras.

Observa-se um ruído relativamente alto. Isso provavelmente está associado à rugosidade dos revestimentos testados, relacionada ao número de defeitos superficiais. Esses defeitos (macropartículas e crateras) são típicos do método de revestimento aplicado por arco catódico - CAE. Durante o processo de fricção, as partículas fracamente ligadas ao revestimento se desprendem dele, causando ruído e possíveis interferências no coeficiente de atrito (WARCHOLINSKI *et al.*, 2021).

O valor médio do estágio estável é considerado o coeficiente de atrito do revestimento. Na Tabela 10, os coeficientes de atrito médio dos revestimentos são apresentados.

Tabela 10. Valores médios do coeficiente de atrito das amostras.

		Amostras					
		2Pa40V	4Pa40V	6Pa40V	2Pa100V	4Pa100V	6Pa100V
Coeficiente de atrito ( $\mu$ )	Média	0,478	0,625	0,468	0,496	0,520	0,448
	$\sigma$	$\pm 0,043$	$\pm 0,025$	$\pm 0,018$	$\pm 0,048$	$\pm 0,021$	$\pm 0,038$

Um alto coeficiente de atrito geralmente resulta em uma alta taxa de desgaste. Para os revestimentos investigados, a diferença no coeficiente de atrito e nos desvios de incerteza, diz que eles são similares, não apresentando uma relação com a variação da pressão parcial de  $N_2$  e da tensão de polarização do substrato. Conclusão similar foi apresentada por Romero *et al.* (2006) e Gilewicz *et al.* (2019) (A). Devido a isso, a diferença nas taxas de desgaste também deve ser pequena. Na trilha de desgaste, mostrado na Figura 25, é possível ver a formação de uma tribo camada com o aumento na concentração de oxigênio nas trilhas mais escuras dos revestimentos com tensão de substrato -40V, em comparação com as trilhas mais acinzentadas dos revestimentos com tensão de substrato -100V, o que pode indicar a formação de óxidos  $Cr_2O_3$  e  $Al_2O_3$  (GILEWICZ *et al.*, 2019 (A), WARCHOLINSKI *et al.*, 2021). Isso pode ser devido à temperatura local mais alta durante o deslizamento, proporcionando assim maior energia cinética para a formação favorável de óxido na trilha de desgaste no revestimento (LIN *et al.*, 2006). A formação, principalmente do  $Al_2O_3$ , com o aumento da temperatura local, tende a aumentar o coeficiente de atrito, devido a sua característica de abrasividade. Já a formação de  $Cr_2O_3$ , possui uma característica de lubrificante sólido, produzindo uma redução no coeficiente de atrito (GILEWICZ *et al.*, 2019 (A)). A formação de óxidos caracterizados por outras propriedades, como as estruturais (sistema cristalino, parâmetro de rede), mecânicas (módulo de elasticidade, dureza), térmicas (coeficiente de dilatação linear, capacidade térmica) e outras que não as propriedades do revestimento, podem gerar tensões (WARCHOLINSKI *et al.*, 2021).

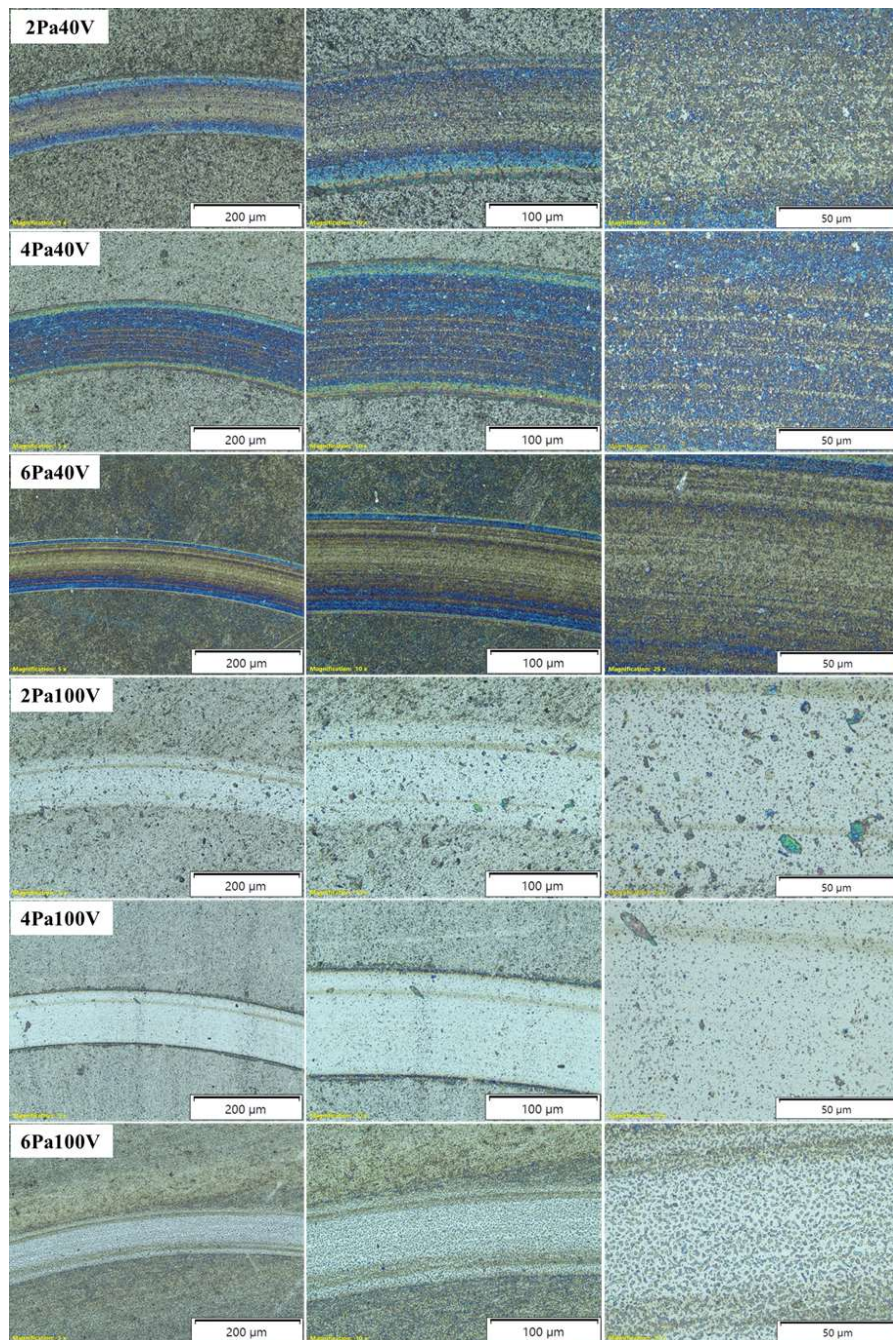


Figura 25. Micrografia das trilhas de desgaste do ensaio *ball-on-disk* para as diferentes amostras.

Devido a isso e à condutividade térmica relativamente baixa dos revestimentos, a chamada temperatura instantânea “*Flash temperature*”, no par de fricção, durante o ensaio *ball-on-disk* pode ser alta. A temperatura instantânea na área de contato pode ser expressa pelas Formulas 8 e 9 (LIN *et al.*, 2012):

$$\Delta T = \frac{\mu P v}{4(K_1 + K_2)\alpha} \quad (8)$$

$$\alpha = \left( \frac{P}{\pi H} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (9)$$

onde:  $\Delta T$  é a temperatura instantânea na área de contato,  $\mu$  é o coeficiente de atrito,  $P$  é a carga normal aplicada,  $v$  é a velocidade de deslizamento,  $\alpha$  é o raio de contato da área de contato real,  $H$  é a dureza do revestimento,  $K_1$  e  $K_2$  são as condutividades térmicas do revestimento [5 W/mK] (MORAES *et al.*, 2016) e da contraparte de  $Al_2O_3$  [34 W/mK] (ERDEMIR, 2005). A Tabela 11 apresenta os valores de  $\Delta T$  calculados para cada revestimento.

Tabela 11. Temperatura instantânea calculada e coeficiente de atrito.  
Temperaturas instantâneas  $\Delta T$

Amostras	(°C)	$\mu$
2Pa40V	704,6	0,478
4Pa40V	951,0	0,625
6Pa40V	748,7	0,468
2Pa100V	1311,1	0,496
4Pa100V	1354,2	0,520
6Pa100V	726,5	0,448

De fato, os revestimentos com  $\Delta T$  (temperatura instantânea) mais elevados, apresentaram os maiores valores de coeficiente de atrito. Tal efeito foi observado por Lin *et al.* (2012) para revestimentos espessos de CrN depositados por *sputtering magnetron* de potência pulsada modulada. Uma diferente abordagem foi estudada por Liu *et al.* (2025) onde revestimentos TiAlSiN e AlCrN submetidos a temperaturas entre 800 e 1050°C, apresentaram formação de  $Al_2O_3/Cr_2O_3$ , em distintas etapas, sendo a presença de  $Al_2O_3$  detectada somente a partir de 950°C. Isso explica os menores coeficientes de atrito para os revestimentos 2Pa40V, 6Pa40V e 6Pa100V que apresentaram as temperaturas instantâneas menores que 800°C, conforme Tabela 11, sugerindo a presença de  $Cr_2O_3$  como lubrificante sólido. Resultados similares da redução do coeficiente de atrito com a presença de  $Cr_2O_3$ , foram obtidos por Polcar *et al.* (2011), Kong *et al.* (2014), Dejun *et al.* (2015) e Gilewicz *et al.* (2019) (A). Já com o aumento da temperatura acima dos 950°C, a presença de  $Al_2O_3$  se faz presente, permitindo que a camada superior mais frágil do óxido se quebre, e estas partes soltas do revestimento atuem como um terceiro corpo no atrito, aumentando o coeficiente de atrito e a taxa de desgaste (PANJAN *et al.*, 2022), o que pode justificar, principalmente os altos valores de coeficiente de atrito e taxa de desgaste, encontrados para o revestimento 4Pa40V.

Na Figura 26 são apresentados os valores das taxas de desgaste k.

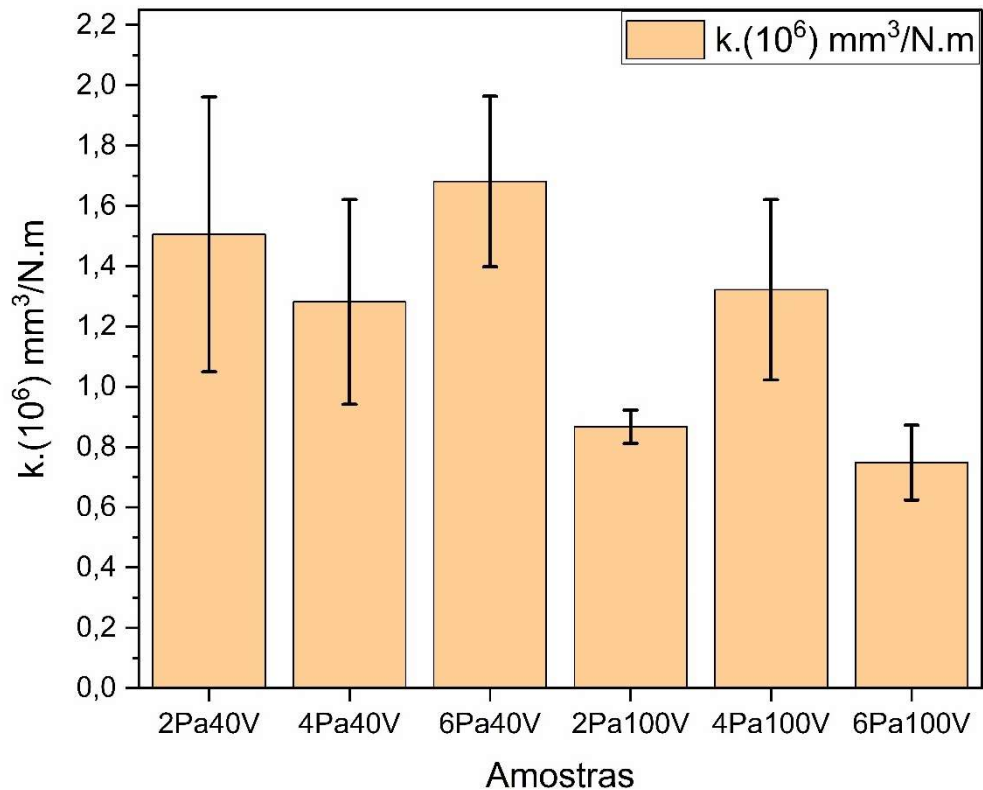


Figura 26. Valores da taxa de desgaste calculada para diferentes amostras.

Neste estudo, há uma relação da orientação do plano preferencial dos revestimentos, à medida que a tensão do substrato aumenta. Observou-se similar comportamento, com a redução da taxa de desgaste, tanto para os revestimentos do plano cristalográfico [111] quanto para o plano cristalográfico [200] em função do aumento de tensão do substrato, destaque para os revestimentos de maior tensão de substrato, 2Pa100V para [111] e 6Pa100V [200] de menores valores de taxa de desgaste. Como visto acima, muitos autores relacionam a taxa de desgaste com a relação  $H^3/E^{*2}$ , porém nesta análise, esta relação não foi o principal fator que contribuiu para o resultado da taxa de desgaste, principalmente para o revestimento 4Pa100V, onde apresentou a maior relação  $H^3/E^{*2}$  e não apresentou uma taxa de desgaste menor em relação aos demais revestimentos. Isso pode ser explicado, devido a temperatura atingida durante os ensaios. Onde o processo de oxidação pode levar a falha do revestimento e uma taxa de desgaste maior pode ser observada, fora do domínio de  $H^3/E^{*2}$ . Liu *et al.* (2022), sugere como benéfico, produzir transições de orientação periódicas entre [111] e [200], onde contornos de grão coerentes aumentam significativamente, aumentando a dureza e a tenacidade, o que pode explicar a redução da taxa de desgaste para os revestimentos 6Pa40V, 4Pa100V e 6Pa100V. Iram

*et al.* (2020) reportou que a taxa de desgaste é inversamente proporcional a dureza e a formação de óxidos.

Comportamento similar foram reportados por Fan *et al.* (2017), Tang *et al.* (2020), Gao *et al.* (2022), Liu *et al.* (2022), Neto *et al.* (2022) e Li *et al.* (2023).

### 5.3.2 Corrosão

A Tabela 12 apresenta os resultados obtidos do ensaio de polarização potencio dinâmico das amostras com os diferentes parâmetros de pressão parcial de N<sub>2</sub> e tensão de bias.  $E_{corr}$  e  $I_{corr}$  representam o potencial de corrosão e a densidade de corrente de corrosão, respectivamente.  $E_{corr}$  caracteriza a tendência à corrosão do material de uma perspectiva termodinâmica, enquanto  $I_{corr}$  representa a taxa instantânea da reação de corrosão de uma perspectiva cinética (Li *et al.*, 2023).

É possível observar uma clara associação do aumento da taxa de corrosão com o aumento da tensão de polarização.

Tabela 12. Valores obtidos do ensaio de corrosão das diferentes amostras.

Parâmetro	Amostas					
	2Pa40V	4Pa40V	6Pa40V	2Pa100V	4Pa100V	6Pa100V
$E_{corr}$ [V]	-1,16 ±0,439	-1,23 ±0,426	-1,19 ±0,459	-1,20 ±0,370	-1,17 ±0,345	-1,12 ±0,192
$I_{corr}$ [A/cm <sup>2</sup> ]	(2,93±4,77) x10 <sup>-7</sup>	(2,77±4,56) x10 <sup>-7</sup>	(2,99±4,83) x10 <sup>-7</sup>	(4,21±6,83) x10 <sup>-7</sup>	(4,22±6,83) x10 <sup>-7</sup>	(4,86±7,85) x10 <sup>-7</sup>
$R_p$ [Ω.cm <sup>2</sup> ]	3,61x10 <sup>5</sup> ±1,07x10 <sup>5</sup>	3,40x10 <sup>5</sup> ±7,10x10 <sup>4</sup>	3,02x10 <sup>5</sup> ±7,50x10 <sup>4</sup>	2,56x10 <sup>5</sup> ±8,51x10 <sup>4</sup>	1,87x10 <sup>5</sup> ±6,25x10 <sup>4</sup>	2,45x10 <sup>5</sup> ±1,44x10 <sup>5</sup>
Taxa corrosão [mm/ano]	(1,52±2,48) x10 <sup>-6</sup>	(1,46±2,40) x10 <sup>-6</sup>	(1,61±2,59) x10 <sup>-6</sup>	(2,25±3,65) x10 <sup>-6</sup>	(2,24±3,62) x10 <sup>-6</sup>	(2,57±4,15) x10 <sup>-6</sup>

O efeito do potencial de corrosão  $E_{corr}$  tem pouca variação em relação aos revestimentos, não apresentando uma tendência clara em relação as variações de pressão de N<sub>2</sub> e tensão do substrato. Já a densidade de corrente  $I_{corr}$  mostra valores mais elevados para as amostras de tensão de substrato de -100V, indicando uma pior resistência a corrosão para estes revestimentos. Muitos autores como Jokar *et al.* (2019), Li *et al.* (2023), Liang *et al.* (2023) e Huy *et al.* (2024), atribuem estas variações, principalmente ao fato que revestimentos com maior

tensão de substrato, tendem a ser mais duros e densos, com alto estresse interno, e possuírem a tendência de obter micro trincas na estrutura, permitindo o crescimento de micro pits.

De acordo com Aouadi *et al.* (2019), geralmente os átomos em áreas que contêm defeitos, possuem uma energia química livre muito alta em comparação com áreas sem defeitos. Esses átomos podem reagir com as partículas ativas da solução corrosiva, o que produz uma área superficial de corrosão no revestimento. Assim, pode-se concluir que a existência de defeitos reduz a resistência à corrosão dos filmes. Em geral, trincas e contornos de grão fornecem canais preferenciais para agentes corrosivos que podem atingir o substrato. Estes defeitos, facilitam a penetração do eletrólito através do revestimento. (BISWAS *et al.*, 2018; LI *et al.*, 2019; WARCHOLINSKI *et al.*, 2021; BIAVA *et al.*, 2022; KUPRIM *et al.*, 2023).

## 6 SÍNTESE E INTEGRAÇÃO DOS RESULTADOS

A partir dos objetivos propostos por este estudo, foi possível obter e caracterizar revestimentos de PVD de AlCrN através da técnica de CAE, com diferentes pressões parciais de nitrogênio e tensão de polarização do substrato, em amostras de aço rápido M2, para potencial aplicação em ferramentas de corte.

Desta forma, foi possível considerar as seguintes:

- A caracterização estrutural dos revestimentos de AlCrN permitiu identificar uma coexistência de fases e uma transição de textura significativa, influenciada pelos parâmetros de deposição propostos (pressão parcial de N<sub>2</sub> e a tensão de polarização do substrato). A redução da pressão de N<sub>2</sub> favorece a intensidade das fases hexagonais e do Cr, enquanto pressões mais elevadas consolidam a fase cúbica c-CrN. Durante a transição de orientação preferencial (textura), foi evidenciada uma competição energética entre a energia de deformação e a energia de superfície. A orientação [111], predomina em condições de menor energia (2Pa40V, 4Pa40V e 2Pa100V), onde a energia de deformação controla o crescimento. Já a orientação [200], predomina em condições de maior pressão e tensão de polarização do substrato (6Pa40V, 4Pa100V e 6Pa100V), onde a energia de superfície torna-se o fator determinante. O efeito de repulverização catódica “*reesputering*”, aparece aqui como um contribuinte para esta transição. Os resultados confirmam que a textura é diretamente dependente da relação íon-átomo. O tamanho médio de grão situou-se na escala nanométrica (entre 11,99 nm e 14,56 nm). O aumento da tensão de polarização do substrato e da energia do plasma promoveu o refinamento dos grãos.

- A análise de espectroscopia por EDS permitiu caracterizar com precisão a composição metálica dos revestimentos, revelando que a razão Al/(Al+Cr) é significativamente influenciada pelos parâmetros de deposição. O aumento da pressão parcial de N<sub>2</sub> e da tensão de polarização do substrato, resultou em uma redução sistemática do percentual de alumínio no filme. Uma correlação direta entre a estequiometria e a estrutura do revestimento, onde a redução da proporção de Al e o aumento relativo de Cr, favorecem o desenvolvimento preferencial do plano cristalino [200], evidenciando a interdependência entre os parâmetros de processo, a composição elementar e a evolução microestrutural dos filmes.

- A taxa de deposição e a espessura final dos revestimentos de AlCrN são parâmetros criticamente influenciados pela sinergia entre a tensão de polarização do substrato e a pressão parcial de N<sub>2</sub>. A análise experimental confirmou uma tendência de redução na espessura das

camadas conforme o incremento de ambos os parâmetros. Mais uma vez o efeito de *resputering*, onde o aumento da tensão do substrato para -100V eleva a energia cinética dos íons que atingem o substrato, provoca a remoção de átomos recém depositados e, conseqüentemente, limitam o crescimento da camada. O efeito de envenenamento do alvo “*target poisoning*”, reduz a taxa de evaporação do material metálico, influenciando na espessura do revestimento. A relação da espessura e da orientação cristalográfica revela que o controle da camada não é uma questão unicamente de volume e sim da evolução da construção estrutural do revestimento. A partir disso a modulação dos parâmetros de deposição permitem são essenciais para a definição da integridade e desempenho do revestimento.

- Observou-se que o aumento tanto da pressão parcial de nitrogênio N<sub>2</sub> quanto da tensão de polarização do substrato, resulta em uma redução significativa dos parâmetros de rugosidade Ra e Rz. As amostras processadas com -100V e pressões mais elevadas (4Pa e 6Pa) apresentaram as superfícies mais homogêneas e de melhor qualidade. A melhoria na rugosidade em condições de alta energia é atribuída à combinação de dois fenômenos: o de *resputtering*, onde o bombardeamento iônico remove macropartículas fracamente ligadas, e o *target poisoning*, que eleva o ponto de fusão no alvo e reduz a emissão de macropartículas de material fundido. Em contrapartida, condições de baixa pressão e baixa tensão (como nas amostras 2Pa40V e 4Pa40V) favorecem o crescimento de defeitos microestruturais como as macropartículas e as crateras, uma vez que o maior caminho livre médio dos átomos e a menor energia de impacto facilitam a aglomeração de partículas indesejadas no substrato. A otimização da pressão de N<sub>2</sub> e da tensão de polarização do substrato, é o fator determinante para minimizar os defeitos intrínsecos do processo CAE, garantindo a integridade e o desempenho funcional dos revestimentos produzidos.

- Foi possível concluir que a qualidade do filme é diretamente governada pelo equilíbrio entre a pressão parcial de N<sub>2</sub> e a tensão de polarização do substrato. O aumento destas duas variáveis, resulta em uma redução significativa na área média dos defeitos (de 0,37 μm<sup>2</sup> para até 0,19 μm<sup>2</sup>), fenômeno este atribuído ao envenenamento catódico. O aumento da tensão de polarização do substrato, desempenha um papel crucial na melhoria da morfologia através do bombardeio iônico (*resputtering*), removendo mecanicamente partículas fracamente aderidas e diminuindo a rugosidade superficial. Apesar da redução no tamanho das partículas, observou-se a presença de "crateras" superficiais. Estas resultam do desprendimento de defeitos nodulares durante a fase de resfriamento ou pós-deposição, causado por tensões térmicas e pela baixa coesão entre a macropartícula e a matriz colunar do revestimento. O controle rigoroso dos

parâmetros de deposição, especialmente a manutenção de altas pressões de gás  $N_2$  associadas a altas tensões de polarização do substrato, mostra-se uma estratégia eficaz para a obtenção de superfícies mais homogêneas, com menor densidade de macropartículas e rugosidade controlada.

- As amostras submetidas a -40V apresentaram valores de dureza baixos e similares, entre 10 GPa e 12 GPa. Em contrapartida, o aumento da tensão para -100V elevou significativamente a dureza, atingindo o valor máximo de 33,8 GPa (amostra 2Pa100V), devido ao refino de grão e à maior compactação do filme. O aumento da energia cinética no plasma promove a densificação do revestimento, mas tensões excessivas podem causar relaxamento da rede, recristalização ou o efeito Hall-Petch inverso. Isso explica a queda abrupta de dureza na amostra 6Pa100V (12,6 GPa), onde o bombardeio excessivo prejudicou a estrutura mecânica. Nas amostras de -100V, observou-se que o aumento da pressão parcial de nitrogênio resultou em uma redução da dureza, sugerindo que pressões mais baixas favorecem mecanismos de endurecimento por energia coesiva nos contornos de grão e fenômenos de *resputtering*. A redução da dureza em certas condições foi atribuída à presença das fases  $Cr_2N$  e AlN, especialmente a transição da estrutura cúbica para a hexagonal h-AlN, que possui características mecânicas inferiores. As amostras 2Pa100V e 4Pa100V destacaram-se com os maiores valores nestas relações, indicando superior capacidade de carga, resistência à deformação plástica e maior tenacidade à fratura. A maior proporção de trabalho elástico foi observada nos revestimentos de maior dureza a -100V, o que correlaciona a alta energia de deposição com uma melhor capacidade do material de recuperar-se elasticamente de tensões externas. Conclui-se que a dureza final é um equilíbrio complexo entre a microestrutura, o tamanho de grão, o nível de tensões compressivas e a presença de defeitos internos (vazios), todos modulados pelos parâmetros de deposição.

- Os revestimentos apresentaram classificações de adesão entre HF1 e HF3. Destacaram-se as amostras 6Pa40V e 6Pa100V, que atingiram o nível HF1, indicando uma adesão e coesão excelentes, com ausência de delaminações significativas. Observou-se uma melhora clara na resistência à delaminação com o aumento da pressão parcial de nitrogênio. As amostras depositadas sob pressão de 6Pa, apresentaram o melhor desempenho independentemente da tensão de bias aplicada. As amostras com menor pressão (2Pa) e tensões baixas apresentaram delaminações na fronteira da indentação, sinalizando uma adesão inferior. As amostras de melhor desempenho (6Pa) exibiram apenas trincas radiais, o que é característico de revestimentos com alta dureza e boa adesão coesiva. O estudo revelou que o menor número de defeitos estruturais (macropartículas e crateras) está diretamente associado aos melhores

resultados de adesão (HF1 e HF2), sugerindo que a integridade da superfície favorece a ancoragem do filme. A presença de pequenas fissuras radiais, sem desprendimento de material, foi interpretada como um comportamento esperado para filmes de alta dureza, refletindo uma boa integração entre o revestimento e o substrato sob tensões de cisalhamento. Embora a pressão de N<sub>2</sub> tenha sido o fator mais influente, a combinação de alta pressão com o ajuste da tensão do substrato contribuiu para a redução de fraturas e melhora da estabilidade mecânica da interface.

- Todos os revestimentos seguiram uma tendência clássica de desgaste, dividida em três estágios: um aumento acentuado inicial de amaciamento, até aproximadamente 600 rotações, seguido por um regime estável e constante. O ruído observado nos ensaios foi atribuído à rugosidade superficial e à presença de macropartículas e crateras, que são defeitos intrínsecos ao método de arco catódico (CAE). O desprendimento dessas partículas durante o deslizamento interfere no coeficiente de atrito. Os coeficientes de atrito médio variaram entre 0,448 e 0,625. Concluiu-se que não houve uma correlação direta e clara entre os valores de atrito e as variações de pressão parcial de N<sub>2</sub> ou da tensão de polarização do substrato. A temperatura instantânea, “*flash temperature*”, calculada para o par de fricção, mostrou-se um fator determinante. Revestimentos que atingiram temperaturas instantâneas mais elevadas apresentaram os maiores coeficientes de atrito. Em temperaturas abaixo de 800°C (amostras 2Pa40V, 6Pa40V e 6Pa100V), a formação de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> atuou como um lubrificante sólido, reduzindo o atrito. Em temperaturas acima de 950°C, a formação de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aumentou o atrito e o desgaste, pois fragmentos desse óxido atuam como um terceiro corpo abrasivo na interface. Embora a literatura relacione o desgaste com a razão  $H^3/E^2$ , neste estudo o processo de oxidação induzido pela temperatura de contato foi o fator predominante, superando a influência direta das propriedades elásticas do material. Observou-se que a orientação preferencial dos planos [111] e [200] influenciou a resistência ao desgaste. As amostras com maior tensão de substrato (-100V) apresentaram menores taxas de desgaste, o que pode ser explicado pelo aumento da tenacidade e dureza associado à transição de orientação dos grãos.

- O potencial de corrosão apresentou pouca variação entre os diferentes revestimentos, não revelando uma tendência clara ou dependência direta em relação às alterações de pressão parcial de N<sub>2</sub> ou da tensão de polarização do substrato. A densidade de corrente de corrosão mostrou-se sensível à tensão do substrato, apresentando valores mais elevados para as amostras submetidas a -100V. Isso indica que, embora a propensão inicial seja similar, a velocidade do processo corrosivo é maior nessas condições. O comportamento inferior das amostras de maior

tensão é atribuído ao elevado estresse interno gerado durante a deposição. Esse estresse favorece o surgimento de micro trincas, que comprometem a integridade do filme.

A figura 27 mostra os dados relacionados estatisticamente através da matriz de Pearson.

Matriz de Correlações Pearson

	Área média dos defeitos [µm²]	Área total dos defeitos [µm²]	Fração dos defeitos ocupada pelos defeitos [µm²]	Taxa de deposição [Å/s]	HT [GPa]	D [µm]	H/E	H <sup>2</sup> /E	E [GPa]	J <sub>r</sub> /J <sub>d</sub> [µm]	Esposura [µm]	Taxa de deposição [Å/s]	Alumínio [% mass]	Cromo [% mass]	Nitrogênio [% mass]	Razão Al/(Al+Cr)	Ra [µm]	Rz [µm]	Temp. instantâneas ΔT [°C]	Coef. de expansão térmica ΔT [°C]	Temp. instantâneas ΔT [°C]	Coef. de expansão térmica ΔT [°C]	Número total de defeitos [n]
Área média dos defeitos [µm²]	0.248	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Área total dos defeitos [µm²]	0.244	1.000	-0.622	-0.622	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Fração dos defeitos ocupada pelos defeitos [µm²]	-0.553	0.126	1.000	-0.826	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Taxa de deposição [Å/s]	0.496	-0.617	0.126	1.000	-0.828	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
HT [GPa]	-0.554	-0.429	-0.430	-0.328	0.578	-0.332	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
D [µm]	0.503	-0.429	-0.430	-0.328	0.578	-0.332	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
H/E	-0.386	0.732	0.735	-0.136	-0.243	-0.131	-0.866	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
H <sup>2</sup> /E	-0.086	-0.197	-0.196	0.528	-0.738	0.529	0.032	-0.198	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
E [GPa]	-0.106	-0.288	-0.288	0.583	-0.740	0.584	0.059	-0.256	0.995	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
J <sub>r</sub> /J <sub>d</sub>	-0.045	-0.264	-0.263	0.512	-0.680	0.512	0.136	-0.300	0.994	0.995	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Esposura [µm]	-0.005	-0.093	-0.092	0.480	-0.746	0.482	-0.019	-0.117	0.991	0.974	0.978	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Taxa de deposição [Å/s]	-0.297	0.308	0.309	0.470	-0.684	0.473	-0.931	0.675	0.127	0.113	0.032	0.151	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Alumínio [% mass]	0.448	-0.001	0.001	-0.749	0.874	-0.752	0.695	-0.324	-0.412	-0.409	-0.350	-0.450	-0.783	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Cromo [% mass]	0.448	-0.001	0.001	-0.749	0.874	-0.752	0.695	-0.324	-0.412	-0.409	-0.350	-0.450	-0.783	1.000	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Nitrogênio [% mass]	0.516	-0.207	-0.210	-0.226	0.237	-0.228	0.857	-0.752	0.420	0.415	0.501	0.410	-0.741	0.384	0.384	—	—	—	—	—	—	—	—
Razão Al/(Al+Cr)	-0.704	0.261	0.260	0.360	-0.583	0.365	-0.643	0.561	0.172	0.135	0.108	0.270	0.475	-0.732	-0.732	-0.375	—	—	—	—	—	—	—
Ra [µm]	-0.068	0.029	0.032	-0.012	0.157	-0.014	-0.437	0.384	-0.589	-0.318	-0.588	-0.607	0.434	0.109	0.109	-0.770	-0.303	—	—	—	—	—	—
Rz [µm]	0.502	-0.029	-0.027	-0.709	0.834	-0.713	0.695	-0.352	-0.357	-0.349	-0.294	-0.406	-0.744	0.991	0.991	0.390	-0.805	0.153	0.800	—	—	—	—
Temp. instantâneas ΔT [°C]	0.421	-0.341	-0.340	-0.436	0.629	-0.440	0.905	-0.688	-0.012	0.012	0.075	-0.076	-0.895	0.876	0.876	0.685	-0.754	-0.184	0.845	0.889	—	—	—
Coef. de expansão térmica ΔT [°C]	-0.139	-0.055	-0.052	0.360	-0.651	0.362	-0.904	-0.033	0.951	0.934	0.949	0.088	-0.252	-0.252	0.354	0.152	-0.469	-0.022	-0.202	0.072	—	—	—
Temp. instantâneas ΔT [°C]	-0.181	0.282	0.288	-0.459	0.244	-0.460	0.069	0.329	0.013	-0.018	-0.001	0.025	-0.294	0.563	0.563	-0.007	-0.113	0.083	0.091	0.545	0.433	0.315	—
Coef. de expansão térmica ΔT [°C]	0.503	0.773	0.768	-0.556	0.256	-0.552	-0.136	0.298	-0.293	-0.366	-0.317	-0.194	0.124	-0.079	-0.079	0.080	0.194	-0.219	-0.123	-0.118	-0.318	-0.334	-0.277
Número total de defeitos [n]	-0.540	0.675	0.678	-0.120	-0.250	-0.116	-0.789	0.958	-0.152	-0.212	-0.244	-0.055	0.534	-0.319	-0.319	-0.658	0.708	0.187	-0.797	-0.376	-0.619	0.022	0.398

1 ou -1: Correlação perfeita.

0,8 a <1,0 ou -0,8 a <-1,0: Correlação muito forte.

0,5 a <0,8 ou -0,5 a <-0,8: Correlação moderada.

Figura 27 - Síntese dos dados através da matriz de correlação de Pearson.

A matriz de Pearson é uma tabela que exibe o coeficiente de correlação de Pearson ( $r$ ) entre múltiplas variáveis de um conjunto de dados. Esse índice mede a força e a direção da associação linear entre duas variáveis quantitativas, variando de -1 a +1.

Com isso é possível visualizar com maior precisão as relações entre as diversas caracterizações e suas forças de influência.

## 7 CONCLUSÃO

De forma geral, os resultados demonstram que as propriedades dos revestimentos de AlCrN são fortemente dependentes da interação entre a pressão parcial de N<sub>2</sub> e a tensão de polarização do substrato. Esses parâmetros controlam diretamente a microestrutura, a composição, a morfologia superficial e, conseqüentemente, o desempenho mecânico, tribológico e de adesão dos filmes.

Condições de maior energia de deposição favoreceram o refinamento microestrutural, a densificação e a melhoria da qualidade superficial, resultando em maior dureza e resistência ao desgaste. No entanto, também podem induzir maiores tensões internas, impactando negativamente a resistência à corrosão. Assim, evidencia-se a necessidade de um ajuste fino dos parâmetros de processo para alcançar o melhor equilíbrio entre propriedades.

Por fim, conclui-se que a otimização conjunta da pressão de N<sub>2</sub> e da tensão de polarização é essencial para a obtenção de revestimentos com desempenho superior, sendo as condições intermediárias as que apresentam o melhor compromisso para aplicações em ferramentas de corte.

## REFERÊNCIAS

- ABDOOS, M.; RAWAL, S.; ARIF, A.F.M.; VELDHUIS, S.C. A strategy to improve tool life by controlling cohesive failure in thick TiAlN coating during turning of CGI. **Int. Journal of Adv. Manuf. Technology**, 2020, 106, pages 2793–2803 <https://doi.org/10.1007/s00170-019-04854-0>
- ADESINA, A.Y.; IQBAL, Z.; AL-BADOUR, F.A.; GASEM, Z.M. Mechanical and tribological characterization of AlCrN coated spark plasma sintered W–25%Re–Hf composite material for FSW tool application, **Journal of Materials Research and Technology**, Volume 8, Issue 1, 2019, Pages 436–446, ISSN 2238-7854, <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2018.04.004>
- ADIBI, F.; PETROV, I.; GREENE J.E.; HULTMAN, L.; SUNDGREN, J.E. Effects of high-flux low-energy (20–100 eV) ion irradiation during deposition on the microstructure and preferred orientation of Ti0.5Al0.5N alloys grown by ultra-high-vacuum reactive magnetron sputtering, **Journal of Applied Physics**, 1993, volume 73, pages 8580–8589, <http://dx.doi.org/10.1063/1.353388>
- AGHAJANI, H.; BEHRANGI, S. Plasma Nitriding of Steels, **Springer International Publishing**, 1st edition, 2016, 187 Pages, ISSN 2364-3293, <https://doi.org/10.1007/978-3-319-43068-3>
- AIZIKOVICH, S.; KRENEV, L.; TRUBCHIK, I.; EVICH, L.N. Evaluation of the elastic properties of a functionally-graded coating from the indentation measurements. **ZAMM - Journal of Applied Mathematics and Mechanics / Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik**, 2011, 91, 493 - 515, <https://doi.org/10.1002/zamm.201000179>
- AKTARER, S.M.; SERT, Y.; KÜÇÜKÖMEROĞLU, T. Investigation of structural, hardness, adhesion, and tribological properties of CrN and AlCrN coatings deposited on cylinder liner, **Materials & Design**, Volume 253, 2025, 113972, ISSN 0264-1275, <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2025.113972>
- ANDERS, A. A structure zone diagram including plasma-based deposition and ion etching, **Thin Solid Films**, Volume 518, Issue 15, 2010, Pages 4087–4090, ISSN 0040-6090, <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.10.145>
- ANDERS, A. **Cathodic Arcs**. Springer Series on Atomic, Optical, and Plasma Physics, 2008, <https://doi.org/10.1007/978-0-387-79108-1>
- AOUADI, K.; TLILI, B.; NOUVEAU, C.; BESNARD, A.; CHAFRA, M.; SOULI, R. Influence of Substrate Bias Voltage on Corrosion and Wear Behavior of Physical Vapor Deposition CrN Coatings, **J. of Materi Eng and Perform**, 2019, 28, 2881–2891, <https://doi.org/10.1007/s11665-019-04033-y>
- ARTAMONOV, E. V.; CHERNYSHOV, M.O.; POMIGALOVA, T.E. Improving the performance of composite bits with replaceable inserts, **Russ. Engin. Res.** 37 (4), 2017, 348– 350, <https://doi.org/10.3103/S1068798X17040062>
- ATMANI T.D.; GACEB, M.; AKNOUCHE, H.; NOUVEAU, C.; BOUAMERENE, M. Parametric study of the mechanical properties of nanocrystalline TiN/CrN multilayer coatings with a special focus on the effect of coating thickness and substrate roughness, **Surfaces and Interfaces**, 2021, 23, 101001, <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2021.101001>
- AUSHEVA, N.; DEMCHYSHYN, A. Fractal modeling of vacuum arc cathode spots. **Václav Skala - UNION Agency**, 2007, [http://wscg.zcu.cz/wscg2007/Papers\\_2007/short!WSCG2007\\_Short\\_Proceedings\\_Final-Part\\_1.zip](http://wscg.zcu.cz/wscg2007/Papers_2007/short!WSCG2007_Short_Proceedings_Final-Part_1.zip)
- BANKO, L.; RIES, S.; GROCHLA, D.; ARGHAVANI, M.; SALOMON, S.; PFETZING-MICKLICH, J.; KOSTKA, A.; ROGALLA, D.; SCHULZE, J.; AWAKOWICZ, P.; LUDWIG, A. Effects of the Ion to Growth Flux Ratio on the Constitution and Mechanical Properties of Cr<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N Thin Films, **ACS Combinatorial Science**, 2019, volume 21, number 12, pages 782–793, <https://doi.org/10.1021/acscmbosci.9b00123>
- BANKO, L.; LYSOGORSKIY, Y.; GROCHLA, D. Predicting structure zone diagrams for thin film synthesis by generative machine learning, **Commun Mater** 1, 15, 2020, <https://doi.org/10.1038/s43246-020-0017-2>
- BARNA, P. B.; ADAMIK, M. Fundamental structure forming phenomena of polycrystalline films and the structure zone models, **Thin Solid Films**, Volume 317, Issues 1–2, 1998, Pages 27–33, ISSN 0040-6090, [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(97\)00503-8](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(97)00503-8)
- BECKERS, M.; SCHELL, N.; MARTINS, R.M.S.; MUCKLICH, A.; MOLLER, W. The influence of the growth rate on the preferred orientation of magnetron-sputtered Ti-Al-N thin films studied by in situ x-ray diffraction, **Journal of Applied Physics**, 2005, 98, <https://doi.org/10.1063/1.1999829>

BHUSHAN, T.; AMBIGER, C.; PRASAT, V.; REDDY, I.R. Effect of substrate surface roughness on adhesion of titanium nitride coatings deposited by physical vapour deposition technique effect of substrate surface roughness on adhesion of titanium nitride coatings deposited by physical vapour deposition technique, **IOP Conference Series Materials Science and Engineering**, 2020, 981, <https://doi.org/10.1088/1757-899X/981/4/042022>

BIAVA, G.; SIQUEIRA, I.; VAZ, R.F.; SOUZA, G.B.; JAMBO, H.C.; SZOGYENYI, A.; PUKASIEWICZ, A.G. Evaluation of high temperature corrosion resistance of CrN, AlCrN, and TiAlN arc evaporation PVD coatings deposited on Waspaloy, **Surface and Coatings Technology**, Volume 438, 2022, 128398, ISSN 0257-8972, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2022.128398>

BISWAS, B.; PURANDARE, Y.; KHAN, I.; HOVSEPIAN, P. Effect of substrate bias voltage on defect generation and their influence on corrosion and tribological properties of HIPIMS deposited CrN/NbN coatings, **Surface and Coatings Technology**, 2018, 344, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.03.009>

BOBZIN, K. High-performance coatings for cutting tools, **CIRP Journal of Manufacturing Science and Technology**, Volume 18, 2017, Pages 1-9, ISSN 1755-5817, <https://doi.org/10.1016/j.cirpj.2016.11.004>

BOXMAN, R.L.; SANDERS, D.M.; MARTIN, P.J. **Handbook of vacuum arc science and technology - Fundamentals and applications**, Noyes Publications, Unites States, 1995.

BURAKOWSKI, T.; WIERZCHON, T. **Surface Engineering of Metals: Principles, Equipment, Technologies - Materials Science & Technology**. Illustrated Edition, CRC Press, 1998, 608 pages, ISBN 9781420049923.

CAI, F.; ZHANG, S.; LI, J.; CHEN, Z.; LI, M.; WANG, L. Effect of nitrogen partial pressure on Al-Ti-N films deposited by arc ion plating, **Applied Surface Science**, Volume 258, Issue 5, 2011, Pages 1819-1825, ISSN 0169-4332, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.10.053>

CHANG, C.L.; HUANG, C.S.; JAO, J.Y. Microstructural, mechanical and wear properties of Cr-Al-B-N coatings deposited by DC reactive magnetron co-sputtering, **Surface and Coatings Technology**, Volume 205, Issues 8-9, 2011, Pages 2730-2737, ISSN 0257-8972, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.10.023>

CHANG, C.C.; CHEN, H.W.; LEE, J.W.; DUH, J.G. Influence of Si contents on tribological characteristics of CrAlSiN nanocomposite coatings, **Thin Solid Films**, 2015, 584, 46-51, <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2015.02.022>

CHANG, Y. Y.; CHAO, L. C. Effect of substrate bias voltage on the mechanical properties of AlTiN/CrTiSiN multilayer hard coatings, **Vacuum**, Volume 190, 2021, 110241, ISSN 0042-207X, <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2021.110241>.

CHEN, F.F. **Introduction to Plasma Physics and Controlled Fusion**, Springer Cham, 3rd Edition, 2018, <https://doi.org/10.1007/978-3-319-22309-4>

CHEN, W.; HU, T.; HONG, Y.; ZHANG, D.; MENG, X. Comparison of microstructures, mechanical and tribological properties of arc-deposited AlCrN, AlCrBN and CrBN coatings on Ti-6Al-4V alloy, **Surface and Coatings Technology**, Volume 404, 2020, 126429, ISSN 0257-8972, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.126429>

CHOKWATVIKUL, C.; SIRIPORN, L.; SURASAK, L.; CHUMPHOL, B.; PREECHA, T. Effect of Nitrogen Partial Pressure on Characteristic and Mechanical Properties of Hard Coating TiAlN Film, **Journal of Metals, Materials and Minerals**, 2011, 21, 115-119.

CHOPRA, K.L.; PAULSON, P.D.; DUTTA, V. Thin-film solar cells: an overview, **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**, Volume 12, Issue 2-3, pages 69-92, 2004, <https://doi.org/10.1002/ppp.541>

DEJUN, K.; HAOYUAN, G. Friction-wear behaviors of cathodic arc ion plating AlTiN coatings at high temperatures, **Tribology International**, Volume 88, 2015, Pages 31-39, ISSN 0301-679X, <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2015.03.009>

DELANEY, B.; WANG, Q.J. Archard's Law: Foundations, Extensions, and Critiques, **Encyclopedia** 2025, 5, 124, <https://doi.org/10.3390/encyclopedia5030124>

DENG, Y.; CHEN, W.; LI, B.; WANG, C.; KUANG, T.; LI, Y. Physical vapor deposition technology for coated cutting tools: A review, **Ceramics International**, Volume 46, Issue 11, Part B, 2020, Pages 18373-18390, ISSN 0272-8842, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.04.168>

DUBEY, P.; ARYA, V.; SRIVASTAVA, S.; SINGH, D.; CHANDRA, R. Effect of nitrogen flow rate on structural and mechanical properties of Zirconium Tungsten Nitride (Zr-W-N) coatings deposited by magnetron sputtering, **Surface and Coatings Technology**, Volume 236, 2013, Pages 182-187, ISSN 0257-8972, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.09.045>

ENSINGER, W.; FLEGE, S.; KIUCHI, M.; HONJO, K. Chromium nitride films formed by ion beam assisted deposition at low nitrogen ion energies in comparison to high energies, **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B:**

- Beam Interactions with Materials and Atoms**, Volume 272, 2012, Pages 437-440, ISSN 0168-583X, <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2011.01.118>
- ERDEMIR, A. A crystal-chemical approach to lubrication by solid oxides, **Tribology Letters**, 2012, 8, 97-102, <https://doi.org/10.1023/A:1019183101329>
- ERENKOV, O.Y.; IVAKHNENKO, A.G.; KUTS, V.V. Evaluation of caprolon turning efficiency with a ceramic cutting tool, **Chem Petrol Eng** 53 (9-10), 2018, 631– 633, <https://doi.org/10.1007/s10556-018-0393-3>
- ESSEN, P.V.; HOY, R.; KAMMINGA, J.D.; EHIASARIAN, A.P.; JANSSEN, G.C.A.M. Scratch resistance and wear of CrNx coatings, **Surface and Coatings Technology**, Volume 200, Issue 11, 2006, Pages 3496-3502, ISSN 0257-8972, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.09.020>
- ETTMAYER, P.; LENGAUER, W. Nitrides - **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**, 2012, [https://doi.org/10.1002/14356007.a17\\_341](https://doi.org/10.1002/14356007.a17_341)
- FAN, Q.X.; ZHANG, J.J.; WU, Z.H.; LIU, Y.M.; ZHANG, T.; YAN, B.; WANG, T.G. Influence of Al Content on the Microstructure and Properties of the CrAlN Coatings Deposited by Arc Ion Plating, **Acta Metall. Sin. (Engl. Lett.)**, 2017, 30, 1221–1230, <https://doi.org/10.1007/s40195-017-0656-6>
- FAN, Q.; LIANG, Y.; WU, Z.; LIU, Y.; WANG, T. Microstructure and Properties of CrAlSiN Coatings Deposited by HiPIMS and Direct-Current Magnetron Sputtering, **Coatings**, 2019, 9, 512, <https://doi.org/10.3390/coatings9080512>
- FERREIRA, R.; CARVALHO, O.; SOBRAL, L.; CARVALHO, S.; SILVA, F. Influence of morphology and microstructure on the tribological behavior of arc deposited CrN coatings for the automotive industry, **Surface and Coatings Technology**, Volume 397, 2020, 126047, ISSN 0257-8972, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.126047>
- FRIEDBACHER, G.; BUBERT, H. **Surface and Thin Film Analysis: A Compendium of Principles, Instrumentation, and Applications**, 2nd Completely Revised and Enlarged Edition, Wiley-VCH, 2011, 558 pages, ISBN: 978-3-527-63693-8, <https://doi.org/10.1002/9783527636921.ch5>
- FOX-RABINOVICH, G.S.; KOVALEV, A.I.; AFANASYEV, S.N. Characteristic features of wear in tools made of high-speed steels with surface engineered coatings I. Wear characteristics of surface engineered high-speed steel cutting tools, **Wear**, Volume 201, Issues 1–2, 1996, Pages 38-44, ISSN 0043-1648, [https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(96\)07203-1](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(96)07203-1)
- GAO, Y.; CAI, F.; LU, X.; XU, W.; ZHANG, C.; ZHANG, J.; QU, X. Design of cycle structure on microstructure, mechanical properties and tribology behavior of AlCrN/AlCrSiN coatings, **Ceramics International**, 2022, 48, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.01.087>
- GARCÍA, J. A.; RIVERO, P. J.; ORTIZ, R.; QUINTANA, I.; RODRÍGUEZ, R. J. Advanced Surface Treatments for Improving the Biocompatibility of Prosthesis and Medical Implants, **Advanced Surface Engineering Research**, Chapter 10, 2018, <https://doi.org/10.5772/intechopen.79532>
- GILEWICZ, A.; KUZNETSOVA, T.; AIZIKOVICH, S.; LAPITSKAYA, V.; KHABARAVA, A.; NIKOLAEV, A.; WARCHOLINSKI, B. Comparative Investigations of AlCrN Coatings Formed by Cathodic Arc Evaporation under Different Nitrogen Pressure or Arc Current, **Materials**, 2021, <https://doi.org/10.3390/ma14020304>
- GILEWICZ, A.; JEDRZEJEWSKI, R.; MYŚLIŃSKI, P.; WARCHOLINSKI, B. Influence of Substrate Bias Voltage on Structure, Morphology and Mechanical Properties of AlCrN Coatings Synthesized Using Cathodic Arc Evaporation, **Tribology in Industry**, 2019, Volume 41, 484-497, <https://doi.org/10.24874/ti.2019.41.04.03> (A)
- GILEWICZ, A.; JEDRZEJEWSKI, R.; MYSLINSKI, P. Structure, Morphology, and Mechanical Properties of AlCrN Coatings Deposited by Cathodic Arc Evaporation, **J. of Material Eng. and Perform.** 28, 2019, 1522–1531, <https://doi.org/10.1007/s11665-019-03934-2> (B)
- GIURLANI, W.; BERRETTI, E.; INNOCENTI, M.; LAVACCHI, A. Measuring the Thickness of Metal Coatings: A Review of the Methods, **Coatings**, 2020, 10, 1211, <https://doi.org/10.3390/coatings10121211>
- GRECHISHNIKOV, V.A.; ROMANOV, V.B.; ISAEV, A.V.; ANTONOVA, A.A. Expanded capabilities of internal boring tools with indexable inserts, **Russ. Engin. Res.** 39, 2019, 246–248, <https://doi.org/10.3103/S1068798X19030080>
- GRECZYNSKI, G.; MRÁZ, S.; RUEß, H.; HANS, M.; LU, J.; HULTMAN, L.; SCHNEIDER, J. Extended metastable Al solubility in cubic VAlN by metal-ion bombardment during pulsed magnetron sputtering: Film stress vs subplantation, **Journal of Applied Physics**, 2017, 122, 025304, <https://doi.org/10.1063/1.4991640>

GREENE, J.E.; SUNDGREN, J.E.; HULTMAN, L.; PETROV, I.B.; BERGSTROM, D.B. Development of Preferred Orientation in Polycrystalline TiN Layers Grown by Ultrahigh Vacuum Reactive Magnetron Sputtering, **Applied Physics Letters**, 1995, 67, 2928-2930, <https://doi.org/10.1063/1.114845>

GRENADYOROV, A.; OSKIRKO, V.; ZAKHAROV, A.; OSKOMOV, K.; SOLOVYEV, A. (Cr<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>)N Coating Deposition by Short-Pulse High-Power Dual Magnetron Sputtering, **Materials**, 2022, 15, 8237, <https://doi.org/10.3390/ma15228237>

GRUBYI, S.V.; CHAEVSKIY, P.A. Improving Efficiency of Machining of Grooves on Shafts of Increased Hardness Structural Steel, in: Lecture Notes in Mechanical Engineering, **Proceedings of the 5th International Conference on Industrial Engineering (ICIE 2019)**, vol. 2, Springer, 2020, pp. 920-929, [https://doi.org/10.1007/978-3-030-22063-1\\_98](https://doi.org/10.1007/978-3-030-22063-1_98)

HAMZAH, E.; OURDJINI, A.; ALI, M.; AKHTER, P.; TOFF, M.; MANSOR, A.H. Influence of nitrogen flow rate on friction coefficient and surface roughness of TiN coatings deposited on tool steel using ARC method, **Surface Review and Letters**, 2007, 14, pages 1007-1013, <https://doi.org/10.1142/S0218625X07010408>

HARLIN, P.; CARLSSON, P.; BEXELL, U.; OLSSON, M. Influence of Surface Roughness of PVD Coatings on Tribological Performance in Sliding Contacts, **Surface and Coatings Technology**, 2006, 201, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.08.103>

HARRIS, S.; DOYLE, E.; WONG, Y.; MUNROE, P.; CAIRNEY, J.; LONG, J. Reducing the macroparticle content of cathodic arc evaporated TiN coatings. **Surface & Coatings Technology**, 2004, 183, Pages 283-294, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2003.08.086>

HARSHA, K.S. **Principles of Vapor Deposition of Thin Films**, 1st Edition, Elsevier Science, 2006, <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-044699-8.X5000-1>

HOLMBERG, K.; MATTHEWS, A. **Coatings Tribology: Properties, Techniques, and Applications in Surface Engineering**, Elsevier, Volume 56, 2<sup>nd</sup> ed., 2009.

HUANG, M.; LIN, G. ZHAO, Y.; SUN, C.; WEN, L.; DONG, C. Macro-particle reduction mechanism in biased arc ion plating of TiN, **Surface and Coatings Technology**, Volume 176, Issue 1, 2003, Pages 109-114, ISSN 0257-8972, [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(03\)00017-3](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(03)00017-3)

HURKMANS, T.; LEWIS, D.B.; H PARITONG, H.; BROOKS, J.S.; MÜNZ, W.D. Influence of ion bombardment on structure and properties of unbalanced magnetron grown CrN<sub>x</sub> coatings, **Surface and Coatings Technology**, Volume 114, Issue 1, 1999, Pages 52-59, ISSN 0257-8972, [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(99\)00031-6](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(99)00031-6)

HUY, V.; RODIONOV, N.; KARPOV, V.; NGO, B.; ĐĂNG KHOA, N.; VI, V. Influence of Bias Voltage on the Microstructure, Mechanical and Corrosion Properties of Ti/CrN/TiN Multilayered Films Deposited by Cathodic Arc Evaporation, **Tribology in Industry**, 2024, 46, 709-721, <https://doi.org/10.24874/ti.1760.09.24.11>

IRAM, S.; CAI, F.; WANG, J.; ZHANG, J.; LIANG, J.; AHMAD, F.; ZHANG, S. Effect of Addition of Mo or V on the Structure and Cutting Performance of AlCrN-Based Coatings, **Coatings**, 2020, 10, 298, <https://doi.org/10.3390/coatings10030298>

JÄGER, N.; MEINDLHUMER, M.; SPOR, S.; HRUBY, H.; JULIN, J.; STARK, A.; NAHIF, F.; KECKES, J.; MITTERER, C.; DANIEL, R. Microstructural evolution and thermal stability of AlCr(Si)N hard coatings revealed by in-situ high-temperature high-energy grazing incidence transmission X-ray diffraction, **Acta Materialia**, Volume 186, 2020, Pages 545-554, ISSN 1359-6454, <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2020.01.026>

JIANG, T.; ZHAO, H.; TSOUTAS, K.; SUN, L.; LIU, H.; LIU, Y.; XU, F.; ZHENG, Z.; BILEK, M.; LIU, Z. Effect of nitrogen pressure on the fabrication of AlCrFeCoNiCu<sub>0.5</sub> high entropy nitride thin films via cathodic arc deposition, **Journal of Vacuum Science & Technology A**, volume 41, 6, 2023, <https://doi.org/10.1116/6.0003064>

JOKAR, K.; ELMKHAH, H.; FATTAH-ALHOSSEINI, A.; BABAEI, K.; AZOLRIASATEIN, A. Comparison of the wear and corrosion behavior between CrN and AlCrN coatings deposited by Arc-PVD method, **Materials Research Express**, 6, 2019, <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab4645>

KAZMANLI, M.K.; ÜRGEN, M.; ÇAKIR, A. F. Effect of nitrogen pressure, bias voltage and substrate temperature on the phase structure of Mo-N coatings produced by cathodic arc PVD, **Surface and Coatings Technology**, Volume 167, Issue 1, 2003, Pages 77-82, ISSN 0257-8972, [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(02\)00866-6](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(02)00866-6)

KLOCKE, F. **Manufacturing Processes 1: Cutting**, Springer Berlin, Heidelberg, 2011, ISBN: 978-3-642-11979-1, <https://doi.org/10.1007/978-3-642-11979-8>

KOCH, C.; NARAYAN, J. The Inverse Hall-Petch Effect - Fact or Artifact?, **MRS Proceedings**, 2000, 634, <https://doi.org/10.1557/PROC-634-B5.1.1>

- KOHLSCHEEN, J.; SHIBATA, T. Phase and Residual Stress Evaluation of Dual-Phase Al<sub>70</sub>Cr<sub>30</sub>N and Al<sub>80</sub>Cr<sub>20</sub>N PVD Films. **Crystals**, 2019, 9(7):362, <https://doi.org/10.3390/cryst9070362>
- KONG, D.; FU, G.; WANG, W.; GUO, H.; ZHANG, L.; YE, C. High temperature mechanical behaviors of AlCrN coatings grown by cathodic arc ion plating, **Zhenkong Kexue yu Jishu Xuebao/Journal of Vacuum Science and Technology**, 2014, 34, 700-706, <https://doi.org/10.3969/j.issn.1672-7126.2014.07.07>
- KOZLOV, A.M.; MALYUTIN, G.E.; HANDOZHKO, A.V. Performance increase of precision volumetric milling on NC machines based on frame-accurate control, **Procedia Eng.** 206, 2017, <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2017.10.603>
- KUDISH, I.I.; VOLKOV, S.S.; VASILIEV, A. S.; AIZIKOVICH, S. M. Some Criteria for Coating Effectiveness in Heavily Loaded Line Elastohydrodynamically Lubricated Contacts - Part I: Dry Contacts, **Journal of Tribology**, Volume 138, Issue 2, 2016, Pages 021504-1/10, ISSN 0742-4787, <https://doi.org/10.1115/1.4030956>
- KUPRIN, A.; GILEWICZ, A.; TOLMACHOVA, G.N.; KLIMENKO, I.O.; KOLODIY, I.; VASILENKO, R.L.; WARCHOLINSKI, B. Effect of Nitrogen Pressure and Substrate Bias Voltage on Structure and Mechanical Properties of Vacuum Arc Deposited VN Coatings, **Metallurgical and Materials Transactions A**, 2023, <https://doi.org/10.1007/s11661-023-07177-8>
- LAN, R.; WANG, C.; MA, Z.; LU, G.; WANG, P.; HAN, J. Effects of arc current and bias voltage on properties of AlCrN coatings by arc ion plating with large target, **Materials Research Express**, 2019, 6, <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab5140>
- LE COUSTOMER, P.; CHAPON, P.; TEMPEZ, A.; POPOV, Y.; THOMPSON, G.; MOLCHAN, I.; TRIGOULET, N.; SKELDON, P.; LICCIARDELLO, A.; TUCCITTO, N.; DELFANTI, I.; FUHRER, K.; GONIN, M.; WHITBY, J.; HOHL, M.; TANNER, C.; BORDEL, N.; LOBO, L.; PISONERO, J.; FRANCOIS-SAINT-CYR, H. Analysis of thin and thick Films. **Mass Spectrometry Handbook**. 2012, pages 943-959, <https://doi.org/10.1002/9781118180730.ch41>
- LEE, J.W.; TIEN, S.K.; KUO, Y.C. The effects of substrate bias, substrate temperature, and pulse frequency on the microstructures of chromium nitride coatings deposited by pulsed direct current reactive magnetron sputtering, **Journal of Electronic Materials**, 2005, 34, 1484-1492, <https://doi.org/10.1007/s11664-005-0155-9>
- LEYLAND, A.; MATTHEWS, A. On the significance of the H/E ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimised tribological behaviour, **Wear**, Volume 246, Issues 1–2, 2000, Pages 1-11, ISSN 0043-1648, [https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(00\)00488-9](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(00)00488-9)
- LI, M.; WANG, F. Effects of nitrogen partial pressure and pulse bias voltage on (Ti,Al)N coatings by arc ion plating, **Surface and Coatings Technology**, Volume 167, Issues 2–3, 2003, Pages 197-202, ISSN 0257-8972, [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(02\)00895-2](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(02)00895-2)
- LI, Q.Y.; CHENG, X.D.; GONG, D.Q.; YE, W.P. Effect of N<sub>2</sub> flow rate on structural and infrared properties of multi-layer AlCrN/Cr/AlCrN coatings deposited by cathodic arc ion plating for low emissivity applications, **Thin Solid Films**, Volume 675, 2019, Pages 74-85, ISSN 0040-6090, <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2019.02.036>
- LI, Y.; CAO, L.; QI, C.; SU, H.; WAN, Y.; LV, J. Low friction of CrN coatings in presence of glycerol, **Applied Surface Science**, Volume 514, 2020, 145890, ISSN 0169-4332, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.145890>
- LI, M.; YU, Y.; ZOU, C.; TIAN, C.; XIANG, Y. Tribological and Corrosion Performance of CrAlN/CrN Coatings in Artificial Seawater under Varied Nitrogen Pressures, **Coatings**, 2023, 13, 2090, <https://doi.org/10.3390/coatings13122090>
- LIANG, D.; DAI, W. Effect of Nitrogen Partial Pressure on Structure, Mechanical Property, and Corrosion Behavior of ZrN<sub>x</sub> Films Prepared by Reactive DC Magnetron Sputtering, **Scanning**, 2023, 3604077, 8 pages. <https://doi.org/10.1155/2023/3604077>
- LIN, J.; MISHRA, B.; MOORE, J.J.; SPROUL, W.D. Microstructure, mechanical and tribological properties of Cr<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N films deposited by pulsed-closed field unbalanced magnetron sputtering (P-CFUBMS), **Surface and Coatings Technology**, 2006, 201, 4329-4334, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.08.090>
- LIN, J.; SPROUL, W.D.; MOORE, J.J. Tribological behavior of thick CrN coatings deposited by modulated pulsed power magnetron sputtering, **Surface & Coatings Technology**, 2012, 206, 2474-2483, <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2011.10.053>
- LIU, Y.; JIANG, C.; PEI, Z.; LEI, H.; GONG, J.; SUN, C. Microstructure and properties of AlB<sub>2</sub>-type WB<sub>2</sub> thin films deposited by direct-current magnetron sputtering, **Surf. Coat. Technol.**, 2014, 245, 108–116, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.02.049>

- LIU, L.; RUAN, Q.; WU, Z.; LI, T.; ZUO, W.; HUANG, C.; WU, Y.; WU, Z.; FU, R.; CHU, P. Hard and tough CrN coatings strengthened by high-density distorted coherent grain boundaries, **Journal of Alloys and Compounds**, 2022, 894, 162139, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.162139>
- LIU, X.L.; LIN, Z.; ZHAO, H.J.; SUN, F. Study on Microstructure, Mechanical Properties, Tribological Properties and Service Performance of CrAlN and CrAlBN Coatings Deposited on Powder Metallurgy High-Speed Steel (PM-HSS) and Shaper Cutter by Arc Ion Plating Technique, **Coatings**, 2024, 14, 486, <https://doi.org/10.3390/coatings14040486>
- LIU, J.; MEI, H.; HUA, J.; WANG, J.; WANG, Y.; YI, G.; DENG, X. High-Temperature Oxidation and Wear Resistance of TiAlSiN/AlCrN Multilayer Coatings Prepared by Multi-Arc Ion Plating, **Nanomaterials**, 2025, 15, 503. <https://doi.org/10.3390/nano15070503>
- MAHIEU, S.; GHEKIERE, P.; DE WINTER, G.; DE GRUYSE, R.; DEPLA, D.; VAN TENDELOO, G.; LEBEDEV, O.I. Biaxially aligned titanium nitride thin films deposited by reactive unbalanced magnetron sputtering, **Surface and Coatings Technology**, Volume 200, Issue 8, 2006, Pages 2764-2768, ISSN 0257-8972, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.09.012>
- MAHIEU, S.; DEPLA, D. Reactive sputter deposition of TiN layers: Modelling the growth by characterization of particle fluxes towards the substrate, **Journal of Physics D: Applied Physics**, 2009, 42, 053002, <https://doi.org/10.1088/0022-3727/42/5/053002>
- MAISSEL, L.I.; GLANG, R. **Handbook of Thin Film Technology**, McGraw-Hill, New York, 1970.
- MALAYATH, G.G.; MOTE, R.G. A review of cutting tools for ultra-precision machining, **Machining Science and Technology**, 26, 1-54, 2023, <https://doi.org/10.1080/10910344.2023.2180751>
- MARTIN, P. **Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings**, 3rd Edition, Elsevier, 2010, ISBN: 978-0-08-095194-2.
- MATTOX, D.M.; **Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing**, 2nd Edition, Elsevier, 2010, ISBN: 978-0-81-552037-5.
- MITTERER, C. **Comprehensive Hard Materials - Ceramics**, Volume 2, Elsevier, 2014, Pages 449-467, ISBN 9780080965284, <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-096527-7.00035-0>.
- MO, J.L.; ZHU, M.H. Tribological characterization of chromium nitride coating deposited by filtered cathodic vacuum arc, **Applied Surface Science**, Volume 255, Issue 17, 2009, Pages 7627-7634, ISSN 0169-4332, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.04.040>
- MO, J.L.; ZHU, M.H.; LEI, B.; LENG, Y.X.; HUANG, N. Comparison of tribological behaviours of AlCrN and TiAlN coatings—Deposited by physical vapor deposition, **Wear**, Volume 263, Issues 7–12, 2007, Pages 1423-1429, ISSN 0043-1648, <https://doi.org/10.1016/j.wear.2007.01.051>
- MORAES, V.; RIEDL, H.; RACHBAUER, R.; KOLOZSVÁRI, S.; IKEDA, M.; PROCHASKA, L.; PASCHEN, S.; MAYRHOFER, P. H. Thermal conductivity and mechanical properties of AlN-based thin films, **Journal of Applied Physics**, 2016, 119, 22, <https://doi.org/10.1063/1.4953358>
- MUHAMMED, M.; JAVIDANI, M.; EBRAHIMI SADRABADI, T.; HEIDARI, M.; LEVASSEUR, T.; JAHAZI, M. A Comprehensive Review of Cathodic Arc Evaporation Physical Vapour Deposition (CAE-PVD) Coatings for Enhanced Tribological Performance, **Coatings**, 2024, 14, 246, <https://doi.org/10.3390/coatings14030246>
- MUSIL, J.; JÍLEK, R.; MEISSNER, M.; TÖLG, T.; CERSTVÝ, R. Two-phase single layer Al–O–N nanocomposite films with enhanced resistance to cracking, **Surf. Coat. Techno**, 2012, 206, 4230–4234, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.04.028>
- MWEMA, F.; CHIEN, J.; LIN, Z. **Thin Film Coatings: Properties, Deposition, and Applications**. 2022 , <https://doi.org/10.1201/9781003202615>.
- NAVANEETHAN, G.; PALANISAMY, S.; JAYARAMAN, P.P.; KANG, Y.B.; STEPHENS, G.; PAPAGEORGIOU, A.; NAVARRO-DEVIA, J. A review of automated cutting tool selection methods, **The International Journal of Advanced Manufacturing Technology**, 133, 1-20, 2024, <https://doi.org/10.1007/s00170-024-13823-1>
- NAVINŠEK, B.; PANJAN, P.; MILOŠEV, I. Industrial applications of CrN (PVD) coatings, deposited at high and low temperatures, **Surface and Coatings Technology**, Volume 97, Issues 1–3, 1997, Pages 182-191, ISSN 0257-8972, [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(97\)00393-9](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(97)00393-9)

NETO, N.; KLOENNE, Z.; KORENYI-BOTH, A.; MIDSON, S.; KAUFMAN, M. Influence of Al/(Al+Cr) ratio and doping effects on wear and molten aluminum attack resistance in AlCrN-based PVD coatings for lube-free aluminum die casting, **Journal of Materials Research and Technology**, 2022, 20, 1057, <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.07.103>

OHRING, M. **Materials Science of Thin Films - Deposition and Structure**, Academic Press, 2nd Edition, 2001, ISBN: 9781493301720, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-524975-1.X5000-9>

OZIMINA, D.; MADEJ, M.; TOMASZ, D.; ZOLTY, M.; KULCZYCKI, A. Effects of a Graphene-Enhanced Lubricant on the Performance of a Tribosystem, **DEStech Transactions on Computer Science and Engineering**, 2019, <https://doi.org/10.12783/dtcse/fe2019/30693>

PANJAN, P.; DRNOVŠEK, A.; GSELMAN, P.; ČEKADA, M.; PANJAN, M. Review of Growth Defects in Thin Films Prepared by PVD Techniques, **Coatings**, 2020, 10, 447, <https://doi.org/10.3390/coatings10050447>

PANJAN, P.; DRNOVŠEK, A.; MAHNE, N.; ČEKADA, M.; PANJAN, M. Surface Topography of PVD Hard Coatings, **Coatings**, 2021, 11(11):1387, <https://doi.org/10.3390/coatings11111387>

PANJAN, P.; DRNOVŠEK, A.; ČEKADA, M.; PANJAN, M. Contamination of Substrate-Coating Interface Caused by Ion Etching, **Coatings**, 2022, 12, 846, <https://doi.org/10.3390/coatings12060846>

PALDEY, S.; DEEVI, S.C. Single layer and multilayer wear resistant coatings of (Ti,Al)N: a review, **Materials Science and Engineering: A**, Volume 342, Issues 1–2, 2003, Pages 58-79, ISSN 0921-5093, [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(02\)00259-9](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(02)00259-9)

PASKO, N.I.; ANTSEV, A.V.; ANTSEV, V.YU. Resource management of a cutting tool in case of its reuse, **Materials Today: Proceedings**, Volume 38, Part 4, 2021, Pages 1541-1544, ISSN 2214-7853, <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.08.146>

PFEILER, M.; KUTSCHEJ, K.; PENOY, M.; MICHOTTE, C.; MITTERER, C.; KATHREIN, M. The influence of bias voltage on structure and mechanical/tribological properties of arc evaporated Ti–Al–V–N coatings, **Surface and Coatings Technology**, 2007, 202, 1050-1054, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.07.045>

POLCAR, T.; CAVALEIRO, A. High temperature properties of CrAlN, CrAlSiN and AlCrSiN coatings – Structure and oxidation, **Materials Chemistry and Physics - MATER CHEM PHYS**, 2011, 129, 195-201, <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.03.078>

PULUGURTHA, S.R.; BHAT, D.G.; GORDON, M.H.; SHULTZ, J.; STAIA, M.; JOSHI, S.V.; GOVINDARAJAN, S. Mechanical and tribological properties of compositionally graded CrAlN films deposited by AC reactive magnetron sputtering, **Surface and Coatings Technology**, Volume 202, Issues 4–7, 2007, Pages 1160-1166, ISSN 0257-8972, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.07.060>

RAVI, N.; MARKANDEYA, R.; JOSHI, S. Effect of nitrogen pressure on mechanical properties of nc-TiAlN/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanocomposite coatings deposited by cathodic arc PVD process, **Materials Today: Proceedings**, 3, 2016, 3002-3011, <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2016.09.014>

REBHOLZ, C.; ZIEGELE, H.; LEYLAND, A.; MATTHEWS, A. Structure, mechanical and tribological properties of nitrogen-containing chromium coatings prepared by reactive magnetron sputtering, **Surface and Coatings Technology**, Volume 115, Issues 2–3, 1999, Pages 222-229, ISSN 0257-8972, [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(99\)00240-6](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(99)00240-6)

RECH, J.; KUSIAK, A.; BATTAGLIA, J.L. Tribological and thermal functions of cutting tool coatings, **Surface and Coatings Technology**, Volume 186, Issue 3, 2004, Pages 364-371, ISSN 0257-8972, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2003.11.027>

REITER, A.E.; DERFLINGER, V.H.; HANSELMANN, B.; BACHMANN, T.; SARTORY, B. Investigation of the properties of Al<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>N coatings prepared by cathodic arc evaporation, **Surface and Coatings Technology**, Volume 200, Issue 7, 2005, Pages 2114-2122, ISSN 0257-8972, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.01.043>

RICHTER A. Recipe for enhancement, **Cutting Tool Engineer Magazine**. Volume 57, 2005, 10–12.

ROMERO, J.; GÓMEZ, M.A.; ESTEVE, J.; MONTALÀ, F.; CARRERAS, L.; GRIFOL, M.; LOUSA, A. CrAlN coatings deposited by cathodic arc evaporation at different substrate bias, **Thin Solid Films**, Volume 515, Issue 1, 2006, Pages 113-117, ISSN 0040-6090, <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2006.01.061>

SABITZER, C.; PAULITSCH, J.; KOLOZSVÁRI, S.; RACHBAUER, R.; MAYRHOFER, P.H. Impact of bias potential and layer arrangement on thermal stability of arc evaporated Al-Cr-N coatings, **Thin Solid Films**, Volume 610, 2016, Pages 26-34, ISSN 0040-6090, <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2016.05.011>

SALAMANIA, J.; JOHNSON, L.J.S.; SCHRAMM, I.; CALAMBA, K.; BOYD, R.; BAKHIT, B.; ROGSTRÖM, L.; ODÉN, M. Influence of pulsed-substrate bias duty cycle on the microstructure and defects of cathodic arc-deposited Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N coatings, **Surface and Coatings Technology**, 2021, 127295, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127295>

SÁNCHEZ-LÓPEZ, J.C.; CONTRERAS, A.; DOMÍNGUEZ-MEISTER, S.; GARCÍA-LUIS, A.; BRIZUELA, M. Tribological behaviour at high temperature of hard CrAlN coatings doped with Y or Zr, **Thin Solid Films**, Volume 550, 2014, Pages 413-420, ISSN 0040-6090, <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.10.041>

**Saw Blades Market Size, Share, Trends and Forecast by Product Type, Application, and Region, 2025-2033.** 2024. Disponível em: <https://www.imarcgroup.com/saw-blades-market>. Acesso em: 19 Fev. 2026.

SEYNSTAHL, A.; POLZER, M.; BARTZ, M.; WARTZACK, S.; TREMMEL, S. Effects of Nitrogen Modification of Porous PVD–MoS<sub>2</sub> Coatings on the Tribological Behavior under Rolling–Sliding Conditions in Vacuum, **Lubricants**, 2023, 11, 335, <https://doi.org/10.3390/lubricants11080335>

SHAN, L.; WANG, Y.; LI, J.; CHEN, J. Effect of N<sub>2</sub> flow rate on microstructure and mechanical properties of PVD CrN<sub>x</sub> coatings for tribological application in seawater, **Surface and Coatings Technology**, 2014, <https://doi.org/242.10.1016/j.surfcoat.2014.01.021>

SHUANGQUAN, R.; JUN, H.; HONGJUN, W.; TIAN, C.; LIPING, G.; FU, D. Effects of Bias Voltage on the Structure and Mechanical Properties of Thick CrN Coatings Deposited by Mid-Frequency Magnetron Sputtering, **Plasma Science and Technology**, 2009, 11, 38, <https://doi.org/10.1088/1009-0630/11/1/08>

SKORDARIS, G.; BOUZAKIS, K.D.; KOTSANIS, T.; CHARALAMPOUS, P.; BOUZAKIS, E.; BREIDENSTEIN, B.; BERGMANN, B.; DENKENA, B. Effect of PVD film's residual stresses on their mechanical properties, brittleness, adhesion and cutting performance of coated tools, **CIRP Journal of Manufacturing Science and Technology**, Volume 18, 2017, Pages 145-151, ISSN 1755-5817, <https://doi.org/10.1016/j.cirpj.2016.11.003>

TAKADOUM, J. **Materials and Surface Engineering in Tribology**. John Wiley & Sons, Ltd, 2008, <https://doi.org/10.1002/9780470611524>

TANG, J. F.; LIN, C.Y.; YANG, F.C.; CHANG, C.L. Influence of Nitrogen Content and Bias Voltage on Residual Stress and the Tribological and Mechanical Properties of CrAlN Films, **Coatings**, 2020, 10, 546, <https://doi.org/10.3390/coatings10060546>

THORNTON, J. A. High-Rate Thick Film Growth, **Annual Review of Materials Research**, Volume 7, 1977, 239-260, <https://doi.org/10.1146/annurev.ms.07.080177.001323>

TILLMANN, W.; GRISALES, D.; STANGIER, D.; JEBARA, I.B.; KANG, H. Influence of the etching processes on the adhesion of TiAlN coatings deposited by DCMS, HiPIMS and hybrid techniques on heat treated AISI H11, **Surface and Coatings Technology**, Volume 378, 2019, 125075, ISSN 0257-8972, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.125075>

TILLMANN, W.; ONTRUP, F.; SCHNEIDER, E.; PAULUS, M.; STERNEMANN, C.; DIAS, N.F.L. Comparative investigation of the structure and mechanical properties of AlCrN and AlCrVYN thin films deposited by dcMS, HiPIMS, and hybrid dcMS/HiPIMS, **Hybrid Advances**, Volume 5, 2024, 100120, ISSN 2773-207X, <https://doi.org/10.1016/j.hybadv.2023.100120>

TÖNSHOFF, H. K.; MOHLFELD, A. PVD-Coatings for wear protection in dry cutting operations, **Surface and Coatings Technology**, Volume 93, Issue 1, 1997, Pages 88-92, ISSN 0257-8972, [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(97\)00027-3](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(97)00027-3).

TRACTON, A.A. **Coatings Technology Handbook**, CRC Press, 3rd Edition, 2005, <https://doi.org/10.1201/9781420027327>

TSAI, D.C.; CHANG, Z.; KUO, B.H.; SHIAO, M.H.; CHANG, S.Y.; SHIEU, F. Structure and properties of (TiVCrZrY)N coatings prepared by energetic bombardment sputtering with different nitrogen flow ratios, **Applied Physics A: Materials Science and Processing**, 2014, 115, 1205-1213, <https://doi.org/10.1007/s00339-013-7960-4>

TSAI, D.C.; HUANG, R.H.; CHANG, Z.C.; CHEN, E.C.; HUANG, Y.L.; SHIEU, F.S. Substrate Bias - Driven Structural and Mechanical Evolution of AlCrN and AlCrSiN Coatings via Reactive Magnetron Sputtering, **Materials**, 2025, 18, 1671, <https://doi.org/10.3390/ma18071671>

ÜRGEN, M.; ÇAKIR, A.F. The effect of heating on corrosion behavior of TiN- and CrN-coated steels, **Surface and Coatings Technology**, Volume 96, Issues 2–3, 1997, Pages 236-244, ISSN 0257-8972, [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(97\)00123-0](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(97)00123-0)

VEPŘEK, S.; NESLÁDEK, P.; NIEDERHOFER, A.; GLATZ, F.; JÍLEK, M.; ŠÍMA, M. Recent progress in the superhard nanocrystalline composites: towards their industrialization and understanding of the origin of the, **Surface and Coatings Technology**, Volumes 108–109, 1998, Pages 138-147, ISSN 0257-8972, [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(98\)00618-5](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(98)00618-5)

**Verein Deutscher Ingenieure Normen**, VDI 3198:1991-09, VDI-Verlag, Dusseldorf, 1991

VETTER, J.; ERIKSSON, A.O.; REITER, A.; DERFLINGER, V.; KALSS, W. Quo Vadis: AlCr-Based Coatings in Industrial Applications, **Coatings**, 2021, 11, 344, <https://doi.org/10.3390/coatings11030344>

- VIDAKIS, N.; ANTONIADIS, A.; BILALIS, N. The VDI 3198 indentation test evaluation of a reliable qualitative control for layered compounds, **Journal of Materials Processing Technology**, Volumes 143–144, 2003, Pages 481–485, ISSN 0924-0136, [https://doi.org/10.1016/S0924-0136\(03\)00300-5](https://doi.org/10.1016/S0924-0136(03)00300-5)
- WANG, Q.M.; KIM, K.H. Effect of negative bias voltage on CrN films deposited by arc ion plating. I. Macroparticles filtration and film-growth characteristics, **Journal of Vacuum Science & Technology A**, 2008, volume 26, number 5, pages 1258-1266, ISSN 0734-2101, <https://doi.org/10.1116/1.2966432>
- WANG, L.; ZHANG, S.; CHEN, Z.; LI, J.; LI, M. Influence of deposition parameters on hard Cr–Al–N coatings deposited by multi-arc ion plating, **Applied Surface Science**, 2012, 258, 3629–3636, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.11.127>.
- WANG, J.; ZHANG, J.; FENG, P.; GUO, P. Damage formation and suppression in rotary ultrasonic machining of hard and brittle materials: A critical review, **Ceramics International**, Volume 44, Issue 2, 2018, Pages 1227-1239, ISSN 0272-8842, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.10.050>
- WARCHOLINSKI, B.; GILEWICZ, A.; JERZY, R.; KUKLINSKI, Z.; ROCHOWICZ, J. An analysis of macroparticle-related defects on CrCN and CrN coatings in dependence of the substrate bias voltage, **Vacuum**, 2012, 86, <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2011.04.023>
- WARCHOLINSKI, B.; GILEWICZ, A. Effect of substrate bias voltage on the properties of CrCN and CrN coatings deposited by cathodic arc evaporation, **Vacuum**, Volume 90, 2013, Pages 145-150, ISSN 0042-207X, <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2012.04.039>
- WARCHOLINSKI, B.; GILEWICZ, A.; MYSLINSKI, P.; DOBRUCHOWSKA, E.; MURZYNSKI, D. Structure and Properties of AlCrN Coatings Deposited Using Cathodic Arc Evaporation, **Coatings**, 2020, volume 10, 793, <https://doi.org/10.3390/coatings10080793> (A)
- WARCHOLINSKI, B.; GILEWICZ, A.; MYSLINSKI, P.; DOBRUCHOWSKA, E.; MURZYNSKI, D.; KUZNETSOVA, T.A. Effect of Silicon Concentration on the Properties of Al-Cr-Si-N Coatings Deposited Using Cathodic Arc Evaporation, **Materials**, 2020, 13, 4717, <https://doi.org/10.3390/ma13214717> (B)
- WARCHOLINSKI, B.; GILEWICZ, A.; MYSLINSKI, P.; DOBRUCHOWSKA, E.; MURZYNSKI, D.; KOCHMANSKI, P.; ROKOSZ, K.; RAAEN, S. Effect of nitrogen pressure and substrate bias voltage on the properties of Al–Cr–B–N coatings deposited using cathodic arc evaporation, **Tribology International**, Volume 154, 2021, 106744, ISSN 0301-679X, <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2020.106744>
- WARCHOLINSKI, B.; GILEWICZ, A.; KUPRIN, A. Effect of arc current on mechanical properties of AlCrN coatings deposited using cathodic arc evaporation. **Voprosy atomnoj nauki i tehniki = Pytannja atomnoï nauky i techniky = Problems of atomic science and technology**, 2022, Volume 140, pages 141-146, <https://doi.org/10.46813/2022-140-141>
- YANG, D.; YAN, F.; ZHANG, W.; XIE, Z. Microstructure, Wear Resistance and Corrosion Resistance of CrN Coating with Platinum-Iridium Co-Doping, **Coatings**, 2024, Volume 14, 238, <https://doi.org/10.3390/coatings14020238>
- YOU, K.; YAN, G.; LUO, X.; GILCHRIST, M.D.; FANG, F. Advances in laser assisted machining of hard and brittle materials, **Journal of Manufacturing Processes**, Volume 58, 2020, Pages 677-692, ISSN 1526-6125, <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2020.08.034>
- ŽEMLIČKA, R.; ALISHAHI, M.; JILEK JR, M.; SOUČEK, P.; DANIEL, J.; KLUSON, J.; BOLVARDI, H.; LÜMKEMANN, A.; VASINA, P. Enhancing mechanical properties and cutting performance of industrially sputtered AlCrN coatings by inducing cathodic arc glow discharge, **Surface and Coatings Technology**, 2021, 422, 127563, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127563>
- ZENG, W.M.; LI, Z.C.; PEI, Z.J.; TREADWELL, C. Experimental observation of tool wear in rotary ultrasonic machining of advanced ceramics, **International Journal of Machine Tools and Manufacture**, Volume 45, Issues 12–13, 2005, Pages 1468-1473, ISSN 0890-6955, <https://doi.org/10.1016/j.ijmactools.2005.01.031>
- ZHANG, Z.; RAPAUD, O.; BONASSO, N.; MERCS, D.; DONG, C.; CODDET, C. Influence of RF Bias on the Deposition of CrN Studied by OES, **Adv. Eng. Mater.**, 2008, 10, 628-633, <https://doi.org/10.1002/adem.200800053>
- ZHANG, S.; WANG, L.; WANG, Q.; LI, M. A superhard CrAlSiN superlattice coating deposited by multi-arc ion plating: I. Microstructure and mechanical properties, **Surf. Coat. Technol**, 2013, 214, 160–167, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.05.144>
- ZHANG, Y.; NOUVEAU, C.; BESNARD, A.; OUTEIRO, J.; MONTAGNE, A.; LAGADRILLÈRE, D.; KUSIAK, A.; IMHOFF, L. A comprehensive study of CrN/AlCrN-based monolayers and architected multilayers, **Thin Solid Films**, Volume 829, 2025, 140804, ISSN 0040-6090, <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2025.140804>

ZHAO, J.; LIU, Z.; WANG, B.; HU, J.; WAN, Y. Tool coating effects on cutting temperature during metal cutting processes: Comprehensive review and future research directions, **Mechanical Systems and Signal Processing**, Volume 150, 2021, 107302, ISSN 0888-3270, <https://doi.org/10.1016/j.ymssp.2020.107302>

## **DECLARAÇÃO DO USO DE INTELIGÊNCIA ARTIFICIAL**

Neste trabalho foi utilizada a ferramenta de inteligência artificial ChatGPT como apoio na elaboração de algumas imagens representativas e na reescrita de trechos do texto, com o objetivo de melhorar a clareza e a fluidez da redação. Ressalta-se que o uso dessa ferramenta não envolveu a geração de conteúdo técnico-científico original, sendo todo o embasamento teórico, análise dos resultados e interpretações de responsabilidade exclusiva do autor.