



UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E
CIÊNCIA DOS MATERIAIS

**Avaliação química, microestrutural e tribológica de filmes
finos de TiC_xN_y produzidos por arco catódico para
aplicações decorativas**

Letícia Milschi

Caxias do Sul, 2016

Letícia Milschi

Avaliação química, microestrutural e tribológica de filmes finos de TiC_xN_y
produzidos por arco catódico para aplicações decorativas

“Dissertação apresentada ao Programa de Pós- Graduação em Materiais da Universidade de Caxias do Sul, visando à obtenção do grau de mestre em Ciência e Engenharia de Materiais”.

Orientador: Prof. Dr. Carlos A. Figueroa

Co-orientadora: Prof^a. Dr^a.Jadna Catafesta

Caxias do Sul, 2016

M661a Milschi, Leticia

Avaliação química, microestrutural e tribológica de filmes finos de
tixny produzidos por arco catódico para aplicações decorativas /
Leticia Milschi. – 2016.

91 f.: il.

Dissertação (Mestrado) - Universidade de Caxias do Sul, Programa
de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, 2016.

Orientação: Carlos Alejandro Figueroa.

Coorientação: Jadna Catafesta.

1. filme fino. 2. decorativo. 3. carbonitreto de titânio. 4. arco
catódico. I. Figueroa, Carlos Alejandro, orient. II. Catafesta, Jadna,
coorient. III. Título.

"Avaliação química, microestrutural e tribológica de filmes finos de TiC_xN_y produzidos por arco catódico para aplicações decorativas".

Leticia Milschi

Dissertação de Mestrado submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Materiais da Universidade de Caxias do Sul, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais, Área de Concentração: Processamento, Caracterização e Simulação de Materiais.

Caxias do Sul, 08 de agosto de 2016.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Carlos Alejandro Figueroa (orientador)
Universidade de Caxias do Sul

Profa. Dra. Jadna Catafesta (coorientadora)
Universidade de Caxias do Sul

Prof. Dr. Luis Cesar Fontana
Universidade do Estado de Santa Catarina

Prof. Dr. Alexandre Viecelli
Universidade de Caxias do Sul

Prof. Dr. Otávio Bianchi
Universidade de Caxias do Sul

“We never know where God has hidden His streams. We see a large stone and have no idea that it covers the source of a spring. We see a rocky area and never imagine that it is hiding a fountain. God leads me into hard and difficult places, and it is there I realize I am where eternal streams abide.”

Streams in the Desert – L. B. Cowman

Agradecimentos

Agradeço a Deus pela oportunidade da vida, e mais do que isso, pelo seu filho Cristo Jesus ter sofrido, morrido e ressuscitado pelas minhas falhas. Agradeço por conservar-me a fé em momentos difíceis e alegres que vivi. Nossa amizade continua e espero continuar até o fim, através de sua misericórdia.

Aos meus pais Odiles, José Carlos e ao meu padrasto Sérgio pelo apoio que sempre se dispuseram a oferecer-me e o livre e sincero amor tão aconchegante de sentir. Ao meu irmão Gustavo pela admiração e respeito que tens.

Ao meu esposo Eigor por sua austera conduta, seu *gentleman* de ser. Por acreditar em mim quando eu mesmo desacreditava.

Aos meus sogros Mirtes e Arno pela incrível capacidade com que me motivaram nestes dois anos. E aos meus singulares cunhados Gian, Fabio e sua esposa Charline, os quais muitas vezes me proporcionaram momentos de felicidade, gargalhadas e até de reflexão.

Aos professores Jadna Catafesta e o peculiar Carlos A. Figueroa, um entusiasta, pela orientação e dedicação reservada no desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus colegas de pesquisa do LESTT II, os quais sempre se dispuseram a ajudar e acolheram-me de maneira positiva em seu meio.

Aos docentes do PGMAT que propuseram a mutua troca de conhecimentos em sala de aula, engrandecendo a todos que por ali passaram.

A secretária do PGMAT Margarida H. Borges pela sua simpatia e pré-disposição em ajudar.

A UCS pela disponibilidade de funcionários e infraestrutura ao longo destes dois anos.

A Capes pelo auxílio financeiro para o desenvolvimento deste trabalho.

Resumo

A deposição de filmes finos pode ser utilizada na modificação e/ou funcionalização de propriedades da superfície de um material, melhorando a resistência ao desgaste (propriedades tribológicas) ou alterando a resistividade (propriedades elétricas). Além disso, os filmes finos apresentam cores diferentes, as quais são interessantes para aplicações decorativas. Os filmes finos de carbonitreto de titânio (TiC_xN_y) são conhecidos por melhorar a resistência ao desgaste, contribuindo no aumento da vida útil de ferramentas industriais, além disso, os filmes TiC_xN_y chamam a atenção da indústria devido as cores que podem apresentar. Sua coloração pode variar do amarelo-ouro ao cinza escuro. As propriedades do filme e cor variam de acordo com os parâmetros de deposição e estequiometria dos filmes produzidos. Neste sentido, o objetivo do presente trabalho consiste em avaliar as propriedades, microestruturais, tribológicas e a mudança de cor provocadas nos filmes de carbonitreto de titânio devido as variações do conteúdo de carbono dos filmes, introduzidas pela mudança na mistura gasosa (N_2/CH_4). As amostras foram analisadas por difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia ótica por descarga luminescente, nanoindentação instrumentada, nanoesclerometria e espectrofotometria. Os resultados revelam a variação da cor em uma escala de cores que vai do amarelo-ouro claro até o bronze claro, sendo o amarelo-ouro predominante para as amostras com menor teor de carbono. Os difratogramas sugerem uma estrutura CFC com expansão isotrópica da célula unitária com a adição de CH_4 nos processos de deposição. As propriedades mecânicas dos filmes demonstram uma redução da dureza com o aumento de carbono na estrutura dos filmes TiC_xN_y , porém ocorre uma melhora nas propriedades tribológicas como aumento da resistência ao riscamento com o elevação de CH_4 nos processos de deposição. Os resultados obtidos neste trabalho demonstram a possibilidade da produção filmes de carbonitreto de titânio com uma escala de cores e propriedades, sendo a resistência ao riscamento (característica importante para artigos decorativos) elevada com o aumento do conteúdo de carbono na estrutura.

Abstract

The deposition of thin films can be employed to modify and/or functionalize the properties of a material's surface, improving wear resistance (tribological properties) or changing the resistivity (electrical properties). Moreover, thin films display different colors, which are interesting for decorative applications. Titanium carbonitride thin films (TiC_xN_y) are known to improve wear resistance, contributing to the lifespan augmentation of industrial tools and for attracting the attention of the industry for the variation of colors that these films can exhibit. Its coloration varies from gold-yellow to dark-gray. The film's properties and color vary according to the deposition parameters and film stoichiometry. In that sense, the objective of the present work consist in the evaluation of microstructural and tribological properties and color variation produced in titanium carbonitride films, due to the carbon content variation on these films, in turn induced by variation of N_2/CH_4 ration in the gaseous mixture. The samples were analyzed by X ray Diffraction, Scanning Electron Micrography, Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy, Nanoindentation, Nanosclerometry and Spectrophotometry. Results reveal a film color variation from gold-yellow to light-bronze, with gold-yellow being the predominant color for samples with lower carbon content. The diffractograms suggest a FCC structure with isotropic expansion of the unit cell as CH_4 is added to the gaseous mixture during the deposition process. The mechanical properties show a hardness reduction with carbon increase in the TiC_xN_y films structure, on the other hand, scratch resistance is improved with more carbon present during the deposition process. The results obtained in this work show the possibility to produce titanium carbonitride films with different colors and, at the same time, improve its scratching resistance (important property for decorative props) with the increase of carbon content on the film's structure.

Lista de Figuras

| | |
|---|----|
| Figura 1. (a) Ilustração de um equipamento de arco catódico, adaptado de (28) e (b) sistema de transferência do material do alvo e formação do filme no substrato, adaptado de (27). | 22 |
| Figura 2. Micrografia de filme DLC depositado por Arco-laser evidenciando a presença de droplets (30; 31)..... | 25 |
| Figura 3. 3a- Ilustração processo de formação de microgotículas no alvo de evaporação para processos de Arc-PVD, adaptado de (31); 3b- Alvo de Molibdênio evidenciando a remoção de material do alvo através da ejeção de gotículas (31; 32)..... | 26 |
| Figura 4. Sistema de filtro eletromagnético do tipo “S” para captura de micropartículas usado em sistemas de arco catódico, adaptado de (29). | 27 |
| Figura 5. Ilustração dos tipos de interface possíveis em processos PVD, adaptado de (27). | 29 |
| Figura 6. Modelos de microestrutura propostos por Thornton em função de T_s/T_m , adaptado de (29). | 30 |
| Figura 7. Representação esquemática da estrutura cristalina dos filmes de TiC_xN_y , adaptado de (40). | 33 |
| Figura 8. Indexação do pico correspondente ao plano (111) para as duas fases presentes nos filmes de WC_xN_y (41). | 34 |
| Figura 9. Representação esquemática de um equipamento de GD-OES, adaptado de (50). | 38 |
| Figura 10. Esquema representativo de um difratômetro (52; 53) | 39 |
| Figura 11. Esquema representativo para a difração de raios X em concordância entre planos atômicos (52). | 40 |
| Figura 12. Representação esquemática do scratch test, adaptado de (56). ... | 42 |
| Figura 13. Representação o esquemática de cores proposto pelo sistema CIELab, adaptado de (57). | 44 |
| Figura 14. (a) Parte superior: micrografia ótica de 5 trilhas geradas pelo teste de deslizamento. Parte inferior: Gráfico Força Normal vs Força lateral (linha azul). 13(b) Micrografia ótica de 5 trilhas geradas pelo teste de deslizamento com 500x de magnificação..... | 51 |
| Figura 15. Perfil de análise química qualitativa em profundidade da amostra $TiC_xN_y(1:12)$ | 53 |

| | |
|--|----|
| Figura 16. 16a- Sinais de nitrogênio produzidos pela análise de GD-OES para todas as amostras. 16b- Sinais do elemento carbono produzidos pela análise de GD-OES para todas as amostras e 16c- Sinais do elemento oxigênio produzidos pela análise de GD-OES para todas as amostras. | 54 |
| Figura 17. Razão Carbono/Nitrogênio e Ti/CN entre as amostras em função do fluxo de CH ₄ usada nos processos de posição. | 54 |
| Figura 18. Razão Ti/(C+N) em função das amostras produzidas. | 55 |
| Figura 19. Amostra TiC _x N _y (1:4): (a) micrografia em seção transversal, (b) Mapa químico por EDS do Ti e (c) Mapa químico para elemento Ferro. | 56 |
| Figura 20. Espessura dos filmes de carbonitreto de titânio e das intercadas de titânio em função das amostras produzidas. | 57 |
| Figura 21. Amostra TiC _x N _y (1:5): (a) micrografia em seção transversal produzida pela técnica de FEG-SEM utilizando ES, (b) micrografia em seção transversal produzida pela técnica de FEG-SEM utilizando ERE. | 58 |
| Figura 22. Sobreposição micrografia da amostra TiC _x N _y (1:4) com os resultados de composição química em profundidade produzidos pela técnica de GD-OES. | 59 |
| Figura 23. Difratoograma amostras e TiC _x N _y obtidas com variação de CH ₄ e N ₂ | 60 |
| Figura 24. Variação do perfil dos picos de difração nos ângulos 2θ ~ 43,7° e 44,5°-25(a) e 2θ ~ 61,7°- 25(b) correspondente a microestrutura do substrato AISI 304 utilizado. | 61 |
| Figura 25. Indexação do pico correspondente ao plano (111) para as duas fases presentes nos filmes de TiC _x N _y | 62 |
| Figura 26. Estimativa das fases para os filmes TiC _x N _y com base na Lei de Vegard vs parâmetro de célula..... | 62 |
| Figura 27. Intensidade dos picos para os planos (111), (200) e (220) em função da CH ₄ /N ₂ (sccm) utilizada nas deposições. | 65 |
| Figura 28. Rugosidade para os filmes de TiC _x N _y em função da razão CH ₄ /N ₂ (sccm) usadas nos processos de deposição..... | 66 |
| Figura 29. Lc1 e Lc2 vs CH ₄ /N ₂ (sccm) utilizadas nos processos de deposição. | 67 |
| Figura 30. Modo de falha para os filmes de TiC _x N _y com diferentes concentrações de carbono. | 68 |

| | |
|--|----|
| Figura 31. COF e força de contato vs CH ₄ /N ₂ (sccm) utilizadas nos processos de deposição..... | 69 |
| Figura 32. Tensão residual mecânica em função da CH ₄ /N ₂ (sccm) utilizadas nos processos de deposição..... | 69 |
| Figura 33. Dureza para os filmes de TiC _x N _y obtidas em diferentes profundidades..... | 71 |
| Figura 34. Módulo elástico obtido em diferentes profundidades em função CH ₄ /N ₂ (sccm) utilizadas nos processos de deposição..... | 72 |
| Figura 35. 35a- Razão H/E em função de CH ₄ / N ₂ utilizadas nos processos de deposição; 35b- Razão H ³ /E* ² em função de CH ₄ / N ₂ utilizadas nos processos de deposição..... | 74 |
| Figura 36. Ilustração profundidade de indentação e influência do sistema nos resultados..... | 74 |
| Figura 37. Visualização macroscópica da variação de cor dos filmes de TiC _x N _y com diferentes concentrações de carbono..... | 75 |
| Figura 38. Variação da cor de acordo com os parâmetros a*, b*(Fig.38a) e L* (Fig. 38b) pelo método CIELab em função da razão CH ₄ /N ₂ (sccm) utilizado nas deposições..... | 76 |
| Figura 39. Variação da cromaticidade e tonalidade dos filmes de TiC _x N _y em função da razão CH ₄ /N ₂ (sccm) utilizada nos processos de deposição..... | 78 |
| Figura 40. Representação da variação de cor dos filmes TiC _x N _y em comparação a uma amostras de ouro e o TiN comparativo no sistema espacial CIELab..... | 79 |
| Figura 41. Diferença de cor entre as amostras de TiC _x N _y | 80 |

Lista de Tabelas

| | |
|---|----|
| Tabela 1. Composição química aço AISI 304. | 45 |
| Tabela 2. Características do equipamento arco catódico. | 46 |
| Tabela 3. Parâmetros experimentais da etapa etching. | 46 |
| Tabela 4. Parâmetros experimentais etapa deposição intercamada de titânio. | 47 |
| Tabela 5. Parâmetros experimentais etapa deposição filmes finos. | 47 |
| Tabela 6. Concentração de gases entre amostras e nomenclatura. | 47 |
| Tabela 7. Método de preparação metalográfica utilizado para as amostras de TiC_xN_y , adaptado de [62]. | 49 |
| Tabela 8. Condições ambientais para os testes de scratch aplicados nos filmes de TiC_xN_y | 52 |
| Tabela 9. Quantificação Estequiométrica dos filmes de carbonitreto de titânio com base na Lei de Vegard. | 64 |
| Tabela 10. CTE e Coeficiente de Poisson para TiC_xN_y / Ti/ AISI304 [7; 36; 74]. | 70 |

Lista de Equações

| | |
|---|----|
| Equação 1. Cálculo para estimativa de tensão residual. | 32 |
| Equação 2. Equação de Vegard..... | 34 |
| Equação 3. Energia global de crescimento do filme..... | 35 |
| Equação 4. Lei de Bragg. | 40 |
| Equação 5. Expressão para cálculo de dureza. | 40 |
| Equação 6. Estimativa do módulo elástico. | 41 |
| Equação 7. Cálculo de Croma das cores pelo método CIELab..... | 43 |
| Equação 8. Equação para determinação da tonalidade com base no método CIELab. | 43 |
| Equação 9. Estimativa de diferença entre duas cores pelo método CIELab. .. | 44 |
| Equação 10. Cálculo para Módulo de Elasticidade efetivo..... | 73 |

Lista de Abreviações e Símbolos

°C - Graus Celsius
μm - Micrometros
2D - Bidimensional
3D - Tridimensional
Å - Angstrom
a_A - Parâmetro de célula TiN
a_B - Parâmetro de célula TiC
a_{exp} - Parâmetro de célula experimental (TiC_xN_y)
AISI 304 - Aço Austenítico Inoxidável
Ar - Argônio
Arc-PVD - Deposição por Arco Catódico
Au - Ouro
C - Carbono
C/N - Razão Elementos Não Metálicos
C+N - Soma Elementos Não Metálicos
C_{ab}* - Croma
CFC - Cúbica de Face Centrada
CH₄ - Metano
CIELab - *Commission Internationale de l'éclairage*
COF - Coeficiente de Atrito
CTE - Coeficiente de Expansão Térmica
Cu-Ni - Cobre Níquel
CVD - Deposição Química de Vapores
d_{hkl} - Distância interplanar
DLC - Carbono Tipo Diamante
E* - Módulo Elástico Efetivo
E - Módulo Elástico
EDS - Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia
E_{hkl} - Energia de freamento de íons
Er - Módulo Elástico Reduzido
ERE - Elétrons retro- espalhados
ES - Elétrons Secundários
E_{TiC} - Energia de Formação do TiC

E_{TiN} - Energia de Formação do TiN
Fe - Ferro
FEG - Field Emission Gun (Canhão de Emissão de Campo)
GD-OES - Espectroscopia óptica por descarga luminescente
GPa - Gigapascal
H - Dureza
H/E - Proporção de deformação elástica por Teste de Indentação
 H^3/E^{*2} - Proporção de deformação plástica por Teste de Indentação
 h_{ab}^* - Tonalidade
 I_{hkl} - Intensidade do plano de difração
JCPDS - Joint Committee on Powder Diffraction Standards
 L^* - Luminosidade
Lc1 - Carga Crítica Para Início das Deformações Plásticas
Lc2 - Carga Crítica Para Início das Delaminação
MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura
 $MgFl_2$ - Fluoreto de Magnésio
mN - Milinewton
N - Nitrogênio
 N_2 - Nitrogênio
O - Oxigênio
Pa - Pascal
PVD - Deposição Física de Vapores
Ra - Rugosidade Aritmética
Rq - Rugosidade Quadrática Média
Sccm - Centímetro Cúbico Padrão Por Minuto
 S_{hkl} - Energia de Superfície
SiC - Carbetto de Silício
Ti - Titânio
TiC - Carbetto de Titânio
TiCON - Oxicarbonitreto de Titânio
TiCrN - Nitreto de Cromo e Titânio
 TiC_xN_y - Carbonitreto de Titânio
TiN - Nitreto de Titânio
 T_m - Temperatura de Fusão do Filme
 T_s - Temperatura Substrato

U_{hkl} - Energia de Deformação

URA - Umidade Relativa do Ar

ν - Coeficiente de Poisson

WC - Carbeto de tungstênio

WC_xN_y - Carbonitreto de Tungstênio

W_{hkl} - Energia global de crescimento de filmes

WN - Nitreto de Tungstênio

XPS - Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

Z - Numero atômico

ZrN - Nitreto de Zircônio

ΔE_{ab}^* - Diferença de Cores

λ - Lambda

σ - Tensão Residual Mecânica

Sumário

| | |
|--|-----------|
| 1. Introdução..... | 17 |
| 1.1. <i>Objetivos.....</i> | 20 |
| 1.1.1 <i>Objetivos Específicos.....</i> | 20 |
| 2. Referencial Teórico..... | 20 |
| 2.1 <i>Tecnologias a plasma utilizadas para produção de revestimentos.....</i> | 20 |
| 2.2 <i>Processos PVD- Técnica de Arco Catódico.....</i> | 21 |
| 2.2.1 <i>Etapas para produção de filmes por arco catódico.....</i> | 24 |
| 2.2.2 <i>Macropartículas.....</i> | 25 |
| 2.3. <i>Crescimento, microestrutura e tensões residuais de filmes PVD.....</i> | 27 |
| 2.3.1 <i>Nucleação de filmes PVD.....</i> | 27 |
| 2.3.2 <i>Crescimentos de filmes produzidos por processos PVD.....</i> | 28 |
| 2.3.3 <i>Microestrutura e morfologia de filmes PVD.....</i> | 30 |
| 2.3.4 <i>Tensões residuais.....</i> | 31 |
| 2.4 <i>Filmes de Carbonitreto de Titânio.....</i> | 32 |
| 2.4.1 <i>Filmes de TiC_xN_y e a Lei de Vegard.....</i> | 33 |
| 2.4.2 <i>Energia global de crescimento de filmes TiC_xN_y.....</i> | 35 |
| 2.5. <i>Métodos de Caracterização.....</i> | 36 |
| 2.5.1 <i>Microscopia Eletrônica.....</i> | 36 |
| 2.5.2 <i>Análise química elementar em profundidade.....</i> | 37 |
| 2.5.3 <i>Difração de Raios X.....</i> | 38 |
| 2.5.4 <i>Indentação instrumentada.....</i> | 40 |
| 2.5.5 <i>Esclerometria linear.....</i> | 41 |
| 2.5.6 <i>Análise Colorimétrica.....</i> | 42 |
| 3. Materiais e Métodos..... | 44 |
| 3.1 <i>Preparação de filmes finos de TiC_xN_y através da técnica de Arc-PVD... </i> | 44 |
| 3.1.2 <i>Deposição dos filmes de TiC_xN_y e intercâmara de Ti.....</i> | 45 |
| 3.2. <i>Caracterização dos filmes de Carbonitreto de Titânio.....</i> | 48 |
| 3.2.1 <i>Microscopia Eletrônica de Varredura.....</i> | 48 |
| 3.2.2 <i>Análise química elementar em profundidade.....</i> | 49 |
| 3.2.3 <i>Difração de Raios X.....</i> | 49 |

| | |
|--|-----------|
| 3.2.4 Indentação instrumentada | 50 |
| 3.2.5 Esclerometria linear e análise topográfica..... | 50 |
| 3.2.6 Análise Colorimétrica | 52 |
| 4. Resultados e Discussões | 52 |
| 4.1 <i>Composição química em profundidade.....</i> | 52 |
| 4.2 <i>Análise Microscópica e mapeamento químico.....</i> | 56 |
| 4.3 <i>Estrutura e fases cristalinas.....</i> | 59 |
| 4.3.1 Quantificação das fases TiC e TiN pela Lei de Vegard..... | 61 |
| 4.3.2 Intensidade dos picos de difração e crescimento dos filmes TiC_xN_y | 64 |
| 4.4 <i>Propriedades mecânicas e tribológicas dos filmes TiC_xN_y.....</i> | 65 |
| 4.4.1 Análise topográfica..... | 65 |
| 4.4.2 Resistência ao desgaste por deslizamento unidirecional | 66 |
| 4.4.3 Coeficiente de atrito | 68 |
| 4.4.4 Tensão residual mecânica | 69 |
| 4.4.5 Dureza e módulo de elasticidade | 71 |
| 4.5 <i>Propriedades colorimétricas dos filmes de TiC_xN_y.....</i> | 74 |
| 5. Conclusões | 81 |
| 6. Perspectivas futuras | 82 |
| 7. Anexos | 83 |
| 8. Referências | 85 |

1. Introdução

A estética de produtos é uma parte relevante nas escolhas de consumidores, alavancando assim a indústria criativa. Visando atender a expectativa de clientes, itens de consumo como: telefones, bijuterias, utensílios de cozinha ganham aspecto mais requintado em seus processos de fabricação. Grande parcela da possibilidade de agregar benefícios à estética dos produtos é atribuída à utilização de revestimentos decorativos, onde o objeto maciço pode ser constituído de um determinado material, e o filme de revestimento ser a base de um produto completamente diferente do objeto a ser revestido. Os revestimentos decorativos além de proporcionar uma estética mais refinada ao produto final podem agregar propriedades ao produto ou potencializar alguma que já possui como: resistência mecânica, propriedades óticas [1; 2]

Diversas técnicas de revestimento podem ser utilizadas para intenções decorativas como as tintas em revestimentos poliméricos, banhos de galvanoplastia, eletrodeposição, aspensão térmica e as técnicas por revestimentos a plasma [1; 2]. As técnicas de revestimentos a plasma são processos que permitem formar filmes de elementos químicos que possuem um alto ponto de fusão. A manipulação destes metais utilizando temperaturas mais baixas que seus pontos de fusão é possível devido à condição de não equilíbrio termodinâmico que o plasma proporciona em baixas pressões (milionésimos da pressão ambiente). Além disso, os revestimentos a plasma podem ser considerados ambientalmente sustentáveis, pois não promovem a geração de resíduos [3; 4].

Dentre os métodos de deposição de filmes por plasma estão as técnicas de revestimento por deposição física de vapores – PVD, do inglês: *Physical Vapour Deposition*. Esta técnica é uma das mais utilizadas na deposição para filmes com intenções decorativas, devido ao seu baixo custo de produção, simplicidade e rapidez de processamento [5-8]. Uma pesquisa de mercado global aponta para a movimentação econômica de 19 bilhões de dólares em 2013 através da utilização de processos PVD para deposição revestimentos nos diferentes segmentos que a técnica abrange: revestimentos para proteção mecânica de peças industriais, semicondutores, finalidades decorativas entre outras [9]. A pesquisa ainda fez uma projeção de crescimento anual de mercado para processos PVD de aproximadamente 5,5% entre os anos de

2014 e 2019 [9]. As boas perspectivas econômicas foram atribuídas, devido ao crescimento da utilização de filmes nas áreas de conservação de energia como semicondutores, finalidades decorativas e também ao aspecto ambientalmente sustentável das técnicas PVD. No âmbito decorativo, dados econômicos de 2010 demonstram uma movimentação econômica na Suíça de aproximadamente 40 milhões de euros em manufatura de revestimentos decorativos, produzidos grande parte por processos PVD [9; 10].

A técnica de arco catódico- CAE-PVD, do inglês, *Cathodic Arc Evaporation* é uma técnica PVD amplamente utilizada para produção de filmes decorativos devido ao seu baixo custo de produção, alta eficiência (alta taxa de deposição) e simplicidade da técnica. Os filmes produzidos pela técnica apresentam satisfatória adesão e resistividade mecânica além de uma alta refletividade (brilho) e homogeneidade; características apreciáveis para utilização decorativa. O arco catódico, ou ainda Arc-PVD, como pode ser chamado, pode ser utilizado para revestimentos de diversos tipos de materiais como metais, cerâmicas e alguns polímeros com resistência a temperaturas médio-elevadas como, por exemplo, o politetrafluoretileno [5; 8; 11].

Os filmes produzidos pela técnica de arco catódico podem ter diversas cores, padrões de arte (desenho) e propriedades, estas vão depender dos elementos (gases e alvo de evaporação) utilizados no processo. Filmes dourados podem ser produzidos com elementos do grupo 4 ao 6 da tabela periódica quando eles formam compostos como nitretos, carbeto ou óxidos [8; 12]. Filmes de cromo podem dar um aspecto cinza metálico, assim como nitretos produzidos com titânio e alumínio tendem a ser azulados [13; 14]. Os compostos podem ser binários, ternários e quaternários [4; 15; 16; 17]. Os elementos incluídos podem ser metal ou não-metal, quando isso acontece a escala de cores e propriedades mecânicas possíveis é maior ainda [18]. Por exemplo, os filmes de nitreto de titânio (TiN) são conhecidos por apresentarem uma coloração dourada, muito próximo de ouro puro. Suas aplicações além de decorativa são de proteção às ferramentas industriais, isso porque dentre suas propriedades estão a elevada dureza e resistência à corrosão, aumentando a vida útil do item ou ferramentas na qual é depositado [5; 16; 19]. Filmes finos de carbeto de titânio (TiC) possuem baixo coeficiente de atrito sendo aplicado em peças industriais que estão em constante desgaste, como válvulas [20; 21]. Este revestimento também é muito utilizado para fins decorativos devido à sua

coloração cinza-escuro [18]. A produção destes dois filmes em conjunto geram a formação de filmes de carbonitreto de titânio (TiC_xN_y), onde a coloração destes filmes podem variar em uma grande escala de cores, iniciando em amarelo-ouro e podendo terminar em bronze escuro dependendo da estequiometria dos elementos envolvidos. Já as propriedades mecânicas se potencializam, pois o filme formado poderá apresentar a estabilidade química característica do nitreto de titânio com resistência ao desgaste do TiC [22].

O uso de filmes finos para decoração produzidos por processos a plasma vem aumentando, devido à demanda comercial. Com filmes binários como TiN, e TiC obtém-se colorações metálicas como amarelo-ouro e cinza escuro [2]. A possibilidade da produção de sistemas ternários e quaternários surgiu como uma possibilidade de criar novas cores como bronze no caso dos filmes de TiCN, TiCrN [11; 14] e diferentes tons de preto para filmes TiCON, muito apreciados na indústria automobilística [23]. Além das cores, os sistemas multifásicos oferecem ampla faixa de propriedades mecânicas e tribológicas dependendo da estequiometria dos filmes produzidos [24].

Atualmente, devido as diferentes técnicas que podem ser empregadas na produção de filmes com intenção decorativa e a ampla gama de conhecimento adquirido neste aspecto; as pesquisas atuais focam-se em modelagem de processos como: (i) filmes multicamadas [4; 13], (ii) diferentes composições estequiométricas [15; 25], (ii) utilização de técnicas menos complexas e (iii) utilização de temperaturas mais brandas [20].

Neste sentido, este trabalho tem por objetivo produzir filmes de carbonitreto de titânio através da técnica de arco catódico utilizando diferentes concentrações dos gases nitrogênio e metano com o intuito de produzir uma escala de cores para aplicações decorativas. O estudo fez uso de baixas temperaturas de deposição e um equipamento industrial para verificar a viabilidade de utilização deste processo em escala industrial, haja vista o potencial de mercado que os filmes decorativos possuem. A produção de diferentes cores auxiliará na difusão do produto no mercado. Também serão avaliadas as propriedades mecânicas, tribológicas e microestruturais.

1.1. Objetivos

Produzir e caracterizar filmes de carbonitreto de titânio para fins decorativos por meio da técnica de deposição física por arco catódico.

1.1.1 Objetivos Específicos

a) Avaliar a influência da variação na concentração dos gases N_2 e CH_4 na coloração dos filmes.

b) Avaliar o uso de baixa temperatura de deposição em um equipamento industrial e sua influência nas propriedades do filme.

c) Avaliar as propriedades óticas/ decorativas dos filmes TiC_xN_y nos aspectos de coloração e refletividade.

d) Avaliar as propriedades microestruturais, mecânicas e tribológicas dos filmes produzidos visando aumentar a resistência ao riscamento e a delaminação.

2. Referencial Teórico

2.1 Tecnologias a plasma utilizadas para produção de revestimentos

As tecnologias a plasma utilizadas na produção de filmes finos podem ser divididas em duas grandes áreas: deposição química de vapores, sigla em inglês (CVD- *Chemical vapour deposition*) e deposição física de vapores (PVD- *Physical vapour deposition*). As técnicas de CVD fazem uso de uma substância química (sólida ou líquida) seguido de um aquecimento do substrato. A ligação entre o substrato e o filme ocorre através de ligações químicas [7]. As deposições físicas de vapor ocorrem basicamente por meio de processos físicos como sublimação do material com a intenção de revestir, seguido de condensação no substrato a ser revestido [7]. As duas grandes áreas de deposição de filmes a vapor possuem suas vantagens e desvantagens. As técnicas CVD promovem uma maior energia cinética dos átomos lançados devido às altas temperaturas utilizadas nos processos de deposição. Já as

técnicas de PVD são conhecidas por ter uma grande flexibilidade na temperatura de processamento. Possibilitando a utilização de temperaturas brandas, em relação aos processos CVD, no aquecimento do substrato [7]. Neste trabalho serão discutidos conhecimentos sobre as técnicas PVD em especial a de Arco Catódico, a qual é umas das mais utilizadas para produção de filmes para fins decorativos.

2.2 Processos PVD- Técnica de Arco Catódico

A técnica de arco catódico (*Arc-PVD, Cathodic Arc Deposition*) é, dentre as técnicas de deposição física de vapores, considerada uma das mais simples em termos de engenharia e processo; ainda agrega baixo custo de produção. Os filmes produzidos por Arc-PVD são conhecidos por apresentarem boa aderência ao substrato, resistência mecânica, inércia química e ainda uma satisfatória uniformidade. Devido a estas características, os revestimentos produzidos pela técnica de arco catódico podem ser empregados para diferentes finalidades como para proteção mecânica em brocas de perfuração industrial, pistões e dutos em indústrias químicas e em artigos decorativos.

A utilização de arco catódico na produção de filmes para fins decorativos é predominante dentre os processos a plasma, devido ao seu sistema de engenharia e produção simples, os quais refletem no baixo custo do produto final. Outra vantagem dos processos a plasma é a não geração de resíduos o que muitas vezes favorece seu uso e substituição de processos convencionais como a produção de filmes decorativos por banhos de prata e cromo. Os filmes de Arc-PVD também podem ser agregados a outros processos químicos como banhos de ouro e prata com o intuito de um produto final com características definidas, nestes casos ocorre a potencialização de algumas propriedades como a resistência a corrosão. Os filmes podem ter cores e propriedades variadas dependendo do alvo e gases utilizados nas deposições. [2; 3; 6; 26]

A técnica de Arco Catódico é um método físico de deposição, o qual faz uso da abertura de um arco elétrico através de uma fonte de energia sobre um alvo (cátodo). O alvo precisa ser um material condutor para que ocorra a absorção da energia e posterior sublimação. O arco elétrico promove a ionização dos átomos do alvo que entram em contato com a atmosfera de gases produzida dentro do equipamento. Os gases podem ser reativos, como

nitrogênio (N₂), metano (CH₄), acetileno (C₂H₂), ou ainda inertes, em termos químicos, como argônio (Ar). O filme depositado pode ser um composto gerado pela ligação do metal sublimado com o gás reativo ou ainda do metal puro propriamente dito. Para promover a deposição do filme com maior adesão e aumentar a ionização do gás presente na câmara, o substrato é polarizado negativamente (ânodo) para que os íons se choquem com maior energia sobre o substrato [27]. A figura 1a ilustra um equipamento de arco catódico e a figura 1b representa o sistema de transferência de material do alvo e plasma para o substrato.

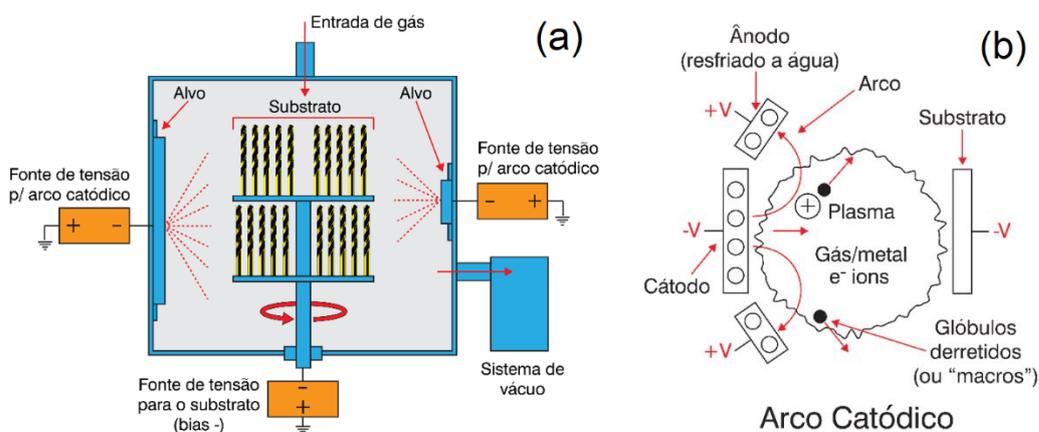


Figura 1. (a) Ilustração de um equipamento de arco catódico, adaptado de [28] e (b) sistema de transferência do material do alvo e formação do filme no substrato, adaptado de [27].

Pode-se observar pela da figura 1a que o equipamento de deposição por arco catódico possui um sistema de vácuo, geralmente composto por uma bomba de vácuo ou bomba difusora (para equipamentos industriais), para remoção do ar atmosférico da câmara e conseqüentemente redução da pressão ambiente dentro da câmara de deposição. A pressão de base utilizada na câmara é o principal fator contribuinte no oxigênio residual dos filmes. O qual colabora de maneira negativa na adesão e propriedades dos revestimentos. Quão menor for a pressão utilizada nos processos de deposição, uma menor quantidade de resíduo e contaminantes participarão do filme final.

As tensões de polarização induzidas no alvo de sublimação e nos substratos são promovidas por fontes de altas tensões. Existem dois sistemas de fonte de alta tensão que podem ser usadas nos alvos de sublimação: fontes

de corrente contínua e fonte de corrente pulsada. As fontes de corrente contínua são conhecidas por promoverem uma maior taxa de deposição, uma vez que a sublimação do alvo não é interrompida por um pulso. Contudo, a utilização deste tipo de fonte requer um sistema de refrigeração no alvo para evitar o superaquecimento. Já as fontes de corrente pulsada promovem menor taxa de sublimação/deposição. Este tipo de fonte não requer a utilização de um sistema de refrigeração, uma vez que o pulso (interrupção da descarga elétrica) da fonte é programado para liberação de carga acumulada, evitando o superaquecimento do alvo.

Os alvos de sublimação geralmente ficam posicionados nas paredes da câmara para uma deposição mais homogênea. Os alvos precisam ser condutores para que a descarga elétrica aplicada neles promova a ionização dos átomos. Eles podem ser constituídos de um único elemento, ou de uma liga. Sendo assim, o revestimento poderá ser constituído de um único metal ou mais. Para evitar que o material vaporize em regiões preferenciais durante o processo, gerando o desgaste desuniforme do alvo, um campo magnético é aplicado atrás do alvo com o intuito de direcionar as evaporações realizadas pela corrente elétrica.

Os gases podem ser inseridos na câmara com o auxílio de controladores de fluxo e pressões parciais. Em sistemas mais simples, para a inserção de mais de um gás dentro da câmara é utilizado o controle somente dos fluxos dos gases separadamente e um controlador da pressão total de deposição. Os gases utilizados podem ser reativos ou inertes, em termos químicos. Desta forma, os gases reativos farão parte da composição química do filme.

Os substratos para deposição são acondicionados no centro da câmara, suspensos em ganchos apropriadas para cada formato de peça. Um sistema giratório planetário pode ser acoplado no sistema, tornando a deposição dos filmes mais uniforme sobre a peça. Além das principais partes descritas que constituem um sistema de deposição por Arc-PVD, podem ser citados os sistema de aquecimento e seus controladores, cilindros de gases, painel de controle eletrônico [7; 26; 27; 29].

2.2.1 Etapas para produção de filmes por arco catódico

A produção de filmes por arco catódico segue a sequência de etapas descritas abaixo, independentemente do tipo ou tamanho de equipamento utilizado.

- 1) **Limpeza do substrato:** a limpeza do substrato é necessária, de preferência com um solvente volátil como álcool etílico ou acetona para evitar que possíveis contaminantes como gorduras possam afetar a adesão do filme.
- 2) **Vácuo no interior da câmara:** remoção do ar atmosférico e contaminantes no interior da câmara. Ocorre queda na pressão dentro do ambiente de deposição.
- 3) **Bombardeamento iônico:** Primeiramente induz-se a tensão de polarização dos substratos em uma tensão mais alta que a utilizada durante o processo de deposição do filme. Injeta-se um gás inerte, geralmente Ar, faz-se a abertura de plasma. A alta tensão aplicada no substrato promoverá uma maior velocidade dos íons de Ar⁺ que se chocam com o substrato, ocasionando uma limpeza da superfície do substrato em nível iônico, melhorando a aderência do filme final.
- 4) **Deposição da intercamada ou filme final:** Diminui-se a tensão de polarização induzida anteriormente para minimizar a tensão residual do filme. Abre-se o arco elétrico nos alvos de sublimação e injetam-se os gases reativos na câmara para os filmes que serão compostos refratários. Para filmes metálicos utilizam-se gases inertes para abertura de plasma e no processo de deposição do filme. Após a abertura do arco elétrico no alvo, as espécies sublimadas irão ionizar quando entrarem em contato com a atmosfera do plasma. Como o substrato está polarizado, os íons do metal e gases irão se depositar pela condensação sobre o substrato, formando o filme de revestimento. Os parâmetros programados no processo de deposição como força de bombardeamento, tensão do alvo, voltagem de polarização influenciam na nucleação do filme e suas características tribológicas como tensão residual e adesão ao substrato [7; 27; 29].

2.2.2 Macropartículas

A principal desvantagem na utilização da técnica de arco catódico para produção de filmes que exigem alta pureza e organização microestrutural como filmes para microeletrônicos e de propriedades óticas, é a deposição de micropartículas, também conhecidas como *droplets*, em conjunto com o filme formado. A figura 2 mostra uma micrografia de filme de Carbono Tipo Diamante, DLC – (*Diamond Like Carbon*) produzidos por Arco Laser, uma derivação da técnica de arco catódico, com a presença de micropartículas. Essas partículas são provenientes de gotículas do derretimento do alvo devido ao superaquecimento produzido pela corrente aplicada para a evaporação do material [30- 32].

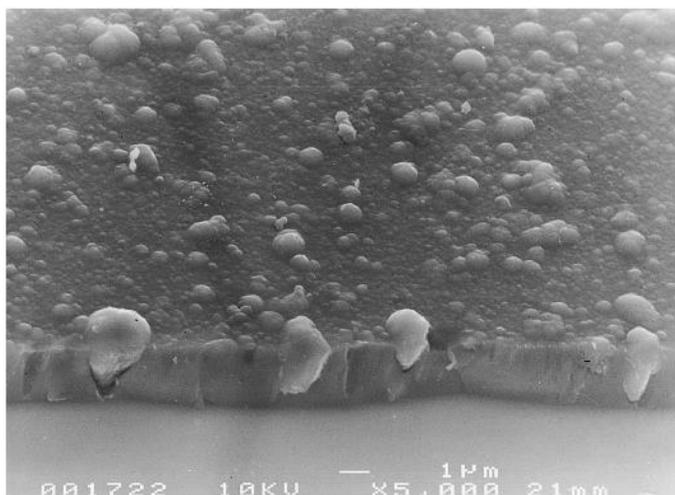


Figura 2. Micrografia de filme DLC depositado por Arco-laser evidenciando a presença de droplets [30; 31].

Quando a corrente é aplicada, o alvo aquece e uma lâmina superficial do alvo funde-se. A pressão do plasma sobre esta superfície agora líquida em conjunto com a baixa energia coesiva do alvo provoca a erupção de gotículas. A figura 3a ilustra o processo de formação da gotícula no alvo e posterior ejeção, sendo semelhante ao processo de lançar uma pedra sobre um recipiente com água, cuja onda de desprendimento causa um cone de erupção. Este comportamento está representado na figura 3b, onde a micrografia de um alvo de Molibdênio evidencia a ejeção de uma macropartícula da região em destaque.

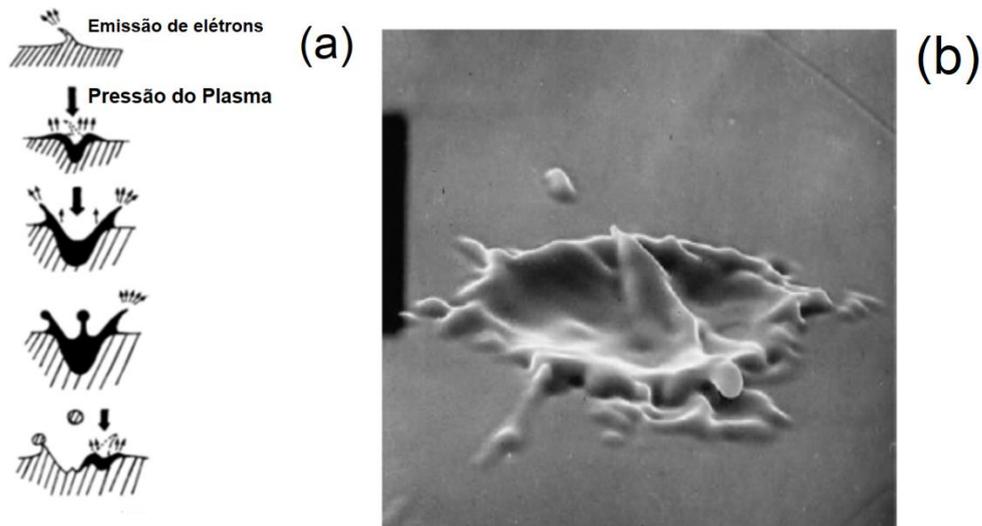


Figura 3. 3a- Ilustração processo de formação de microgotículas no alvo de evaporação para processos de Arc-PVD, adaptado de [31]; 3b- Alvo de Molibdênio evidenciando a remoção de material do alvo através da ejeção de gotículas [31; 32].

A formação de *droplets* pode ser minimizada através da alteração da corrente, “envenenamento” do alvo pelo elemento utilizado no plasma de deposição ou acoplamento de filtros eletromagnéticos no equipamento. O filtro eletromagnético é a opção mais utilizada, podendo ter diversas formas. Seu funcionamento basicamente é através da aplicação de um campo magnético em direção axial e um campo elétrico. O campo magnético é utilizado para magnetizar os elétrons. Estes possuem raios de rotação menor que o filtro, então são induzidos a percorrer o caminho ao longo do filtro através das linhas de campo magnético. O campo elétrico controla os íons, estes possuem raio de rotação maior que o filtro, por isso não sofrem influência das linhas de campo magnético, mas são guiados pelos elétrons com um estado quase-neutro dentro do plasma.

As macropartículas seguem trajetórias retilíneas e impactam nas paredes dos filtros ou outras extremidades próximas do equipamento. Os filtros em formato de "S" (figura 4) possuem posicionamento (ângulos) apropriado, para que a máxima quantidade de íons chegue ao final da trajetória (substrato) [27; 29; 32; 33].

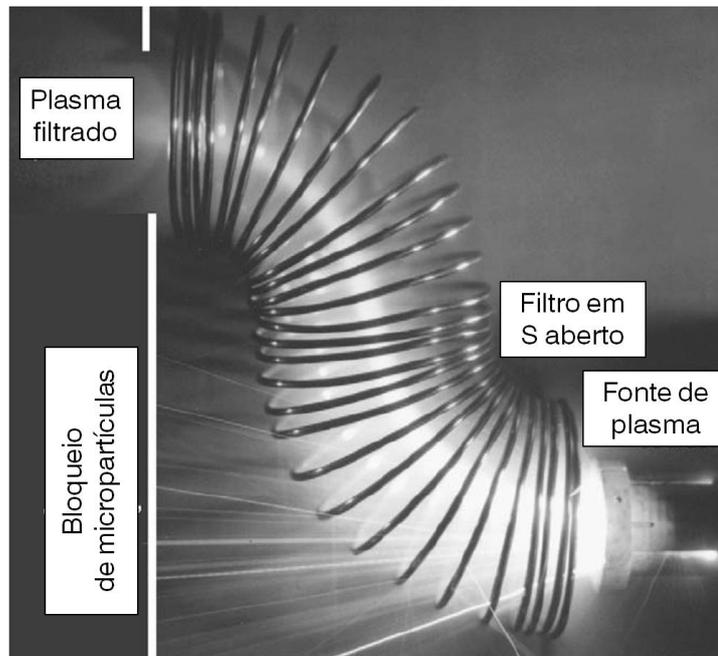


Figura 4. Sistema de filtro eletromagnético do tipo “S” para captura de micropartículas usado em sistemas de arco catódico, adaptado de [29].

As micropartículas não são visíveis a olho nu, suas deposições em conjunto com filmes para fins decorativos ou de proteção mecânica não afetam sobremaneira as propriedades do material e aspecto. O uso de filtros eletromagnéticos reduz a taxa de deposição, uma vez que somente partículas carregadas são conduzidas pelo plasma no filtro. Contudo as taxas de deposição de sistemas arco catódico com filtros eletromagnéticos acoplados podem vir a ser superiores aos processos por *magnetron sputtering*, dependendo de outros fatores como: tipo de fonte de alta tensão utilizada e a engenharia do filtro [7; 26; 29].

2.3. Crescimento, microestrutura e tensões residuais de filmes PVD

2.3.1 Nucleação de filmes PVD

A nucleação é o primeiro estágio do crescimento dos filmes, é a fase em que os primeiros átomos chegam à superfície do substrato para revesti-lo. A superfície a ser revestida possui uma energia devido, parcialmente, à limpeza por bombardeamento iônico (quebrou ligações dos átomos das regiões superficial do substrato) e também pela promoção da tensão de polarização

pelo equipamento. Os átomos por sua vez, também possuem uma energia cinética. A perda da energia dos átomos na superfície do substrato não é espontânea, isso faz com que eles possuem uma mobilidade na superfície, enquanto esta transferência de energia ocorre, os átomos na superfície são chamados de *adátomos* [7; 26; 29].

A grandeza da mobilidade dos adátomos dependerá do nível de energia do átomo e da interação química adátomo-superfície. Os adátomos perdem energia e condensam por realizarem reações químicas com outros adátomos ou com a superfície. Parâmetros de processo como energia de bombardeamento, temperatura do substrato podem alterar a energia de superfície e conseqüentemente as interações para nucleação [7; 26; 29].

A nucleação pode ocorrer em regiões preferenciais e concentradoras de energia como: contornos de grãos, ranhuras e regiões descontínuas da superfície; defeitos de células e regiões de contaminantes. As taxas de nucleação dependem das energias dos adátomos e da energia de superfície; se a interação ádatomo-adátomo for forte, significa que a energia de superfície é baixa e que cada átomo da superfície pode servir de ponto de nucleação [7; 26; 29].

2.3.2 Crescimentos de filmes produzidos por processos PVD

Depois do processo de nucleação onde os primeiros átomos cobrem a superfície em regiões preferenciais inicia-se o crescimento do filme. A interação das primeiras camadas com o substrato determinará a adesão promovida e seus mecanismos de falhas. Esta região do filme também é chamada de *interface*, pois nesta região ocorre a união do substrato com o filme; sendo que ela pode ter diferentes estruturas dependendo das características do substrato. As interfaces de ligação filme-superfície podem ser categorizadas como: abrupta; mecânica; difusa; composta; pseudodifusa.

As *interfaces abruptas* são caracterizadas pela transição de material na região de maneira marcante, onde não há difusão de material, o que sugere uma baixa interação química. A formação de uma interface abrupta pode gerar espaços vazios dentro da estrutura e estes colaboraram para uma delaminação do filme [27].

As *interfaces mecânicas* são um tipo de ligação abrupta entre filme-substrato por meio das asperezas do substrato, funcionando com um mecanismo de chave-fechadura. Quando as alturas das asperezas do substrato são muito elevadas o preenchimento dos vales desta na formação da interface torna-se mais difícil e alguns pontos sem ligação. Poros podem tornar-se concentradores de tensões e diminuir a aderência do filme [27].

A gradual e mútua troca de material presente na interface filme-substrato é o que caracteriza as *interfaces por mecanismo de difusão*. A probabilidade da formação desta interface depende da solubilidade dos materiais envolvidos, temperatura e o tempo. O excesso de difusão interfacial pode causar poros, o que colabora de maneira negativa com a adesão; apesar da formação de uma interface difusa apresentar adesão satisfatória. Quando a difusão interfacial ocorre e uma nova fase é formada através das espécies difusas a nova interface é caracterizada por *interface composta*. Essa nova fase possui características próprias e podendo muitas vezes ser distinta do filme e do substrato gerando nesta região pontos de microfalhas, poros concentradores de tensão que colaboram negativamente com a adesão [27].

As *interfaces pseudodifusas* são caracterizadas pela mescla de materiais provindos do filme e do substrato os quais não reagem, mantendo as espécies químicas separadas. O uso de íons com alta carga energética com capacidade de implantação pode gerar este tipo de interface de ligação. Outros elementos como O_2 , H_2 e N_2 podem formar este tipo de interface [7; 27; 29]. A figura 5 ilustra a formação de todos os tipos de interface descritos acima.

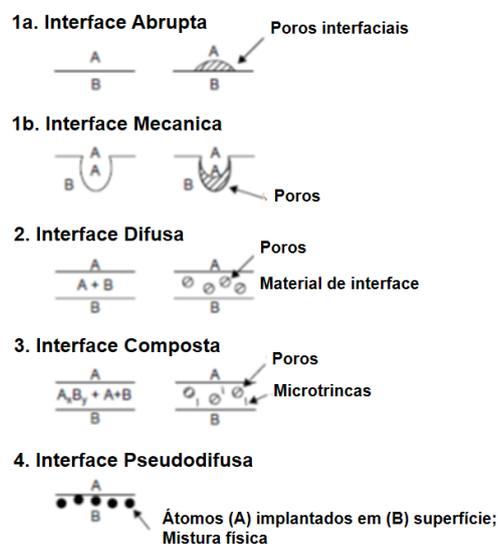


Figura 5. Ilustração dos tipos de interface possíveis em processos PVD, adaptado de [27].

2.3.3 Microestrutura e morfologia de filmes PVD

Durante o crescimento do filme, iniciando já nas primeiras camadas de deposição, os filmes finos produzidos por processos PVD apresentam uma morfologia e microestrutura definida, a qual influenciará no desempenho dos filmes de maneira macro e microscópica.

Assim como nos processos de nucleação e formação da interface, a microestrutura de filmes produzidos por processos PVD pode ser influenciada pelo aspecto e características da superfície do substrato. Parâmetros como temperatura de deposição, textura e geometria da peça influenciam na mobilidade dos átomos e nas regiões preferencialmente escolhidas para estruturação do filme, por exemplo: (i) filmes depositados em substratos com baixa rugosidade tendem a aumentar a rugosidade da peça final, devido ao crescimento plano- preferencial do filme em uma determinada direção cristalográfica; (ii) a elevação da temperatura de deposição aumenta a mobilidade dos adátomos para formar filmes com maior organização [7; 26; 29].

Thornton et. al., descreve a estruturação de filmes PVD em quatro modelos de acordo com a razão T_s/T_m sendo T_s a temperatura do substrato usada no processo de deposição e T_m a temperatura de fusão do filme. A Figura 6 representa os modelos de microestrutura propostos por Thornton em função de T_s/T_m .

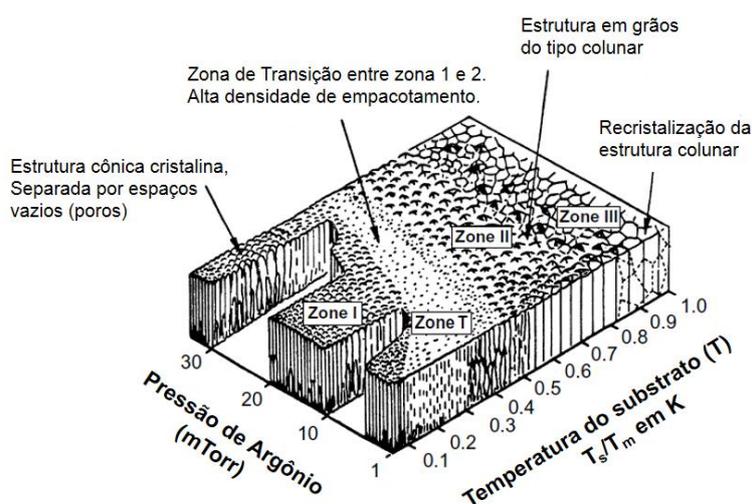


Figura 6. Modelos de microestrutura propostos por Thornton em função de T_s/T_m , adaptado de [29].

A primeira zona de microestruturação, denominada *Zona 1* ocorre para $T_s/T_m > 0,1$. Esta microestrutura é caracterizada por apresentar uma morfologia colunar composta por finas colunas. Seu crescimento inicial está estruturado em um formato cônico. A baixa mobilidade dos adátomo faz com que permaneçam geralmente nos primeiros locais que colidiram com a superfície, esta estrutura se organiza de forma colunar, porém com espaços vazios (poros) entre meio as colunas.

A *zona T*, representada na figura 6 entre os modelos Zona 1 e 2 é caracterizada por um alto empacotamento de finas estruturas colunares, sem a presença de poros devido a densidade de organização. A elevação da T_s/T_m apresenta maior mobilidade dos átomos capaz de criar estruturas altamente empacotadas. Este modelo estrutural apresenta boas propriedades mecânicas devido à ausência de irregularidades na estrutura. Esta morfologia pode ser encontrada em filmes TiC_xN_y [34].

A zona 2 apresenta um crescimento colunar regular e uniforme do início até o topo da superfície do filme, sua aparência topográfica é rugosa. A zona 3 é caracterizada por largas colunas devido a difusão no substrato ou processos de recristalização [7; 27; 29].

2.3.4 Tensões residuais

A tensão residual em materiais influencia diretamente na integridade e vida útil. Em sistemas substrato-revestimento este pode ser derivado de quatro principais origens:

- *Tensão residual gerada durante o crescimento do filme:* neste caso a tensão residual é considerada intrínseca porque é induzido pelas espécies químicas e suas características como energias de bombardeamento na hora da formação e crescimento do filme. Este tipo de tensão residual pode ser minimizado através de ajustes no processo de deposição, como tensão de polarização do substrato, fluxo de gases e temperatura de deposição [35].

- *Geometria das peças de deposição:* algumas peças de deposição podem ter uma geometria complexa em que alguns pontos desfavorece a formação de filmes como regiões que criam efeitos de “gaiola de Faraday”, agindo como uma força contrária a deposição das espécies [35].

- *Tensão residual por gradiente térmico*: a diferença no coeficiente de expansão térmica do filme e substrato pode gerar uma tensão residual devido as elevadas temperaturas de deposição e rapidez de resfriamento pós-processo. Este tipo de tensão residual gerado por ação térmica pode criar forças do tipo de tração no filme causando microtrincas que podem se propagar dentro do filme e gerar uma tensão residual do tipo compressiva na interface filme- substrato [27; 29; 35].

A tensão residual mecânica pode ser estimada com base na equação 1 através da *Lei de Hooke* [36], utilizando o parâmetro a da célula unitária da estrutura cristalina e o módulo de Young do material em estudo. O a_0 equivale à aresta da célula unitária correspondente ao padrão utilizado para identificação da estrutura cristalina [20; 37; 38].

$$\sigma = E \cdot e = \sigma = E \cdot \left(\frac{a - a_0}{a_0 \cdot a_0} \right) \quad (1)$$

Equação 1. Cálculo para estimativa de tensão residual.

Sendo:

a_0 = Aresta da célula cristalina padrão do material [37].

a = Aresta da célula cristalina do material experimental.

E = Módulo de Elasticidade.

2.4 Filmes de Carbonitreto de Titânio

Os filmes de TiC_xN_y são amplamente utilizados por apresentarem a união de propriedades dos filmes TiN e TiC. Desta maneira, alguns autores classificam o carbonitreto de titânio como um sistema ternário em fase de solução sólida. As fases em equilíbrio deste sistema ternário, dentro de um modelo termodinâmico, pode se apresentar em quatro formas diferentes. A **fase α** consiste na dissolução dos átomos N e C nos interstícios da estrutura hexagonal compactada do Ti; a **fase β** apresenta a dissolução intersticial dos átomos de nitrogênio e carbono dentro de uma matriz de titânio com estrutura cúbica de corpo centrado e a **fase δ** constituída de uma estrutura cúbica de face centrada para TiC_xN_y . Ainda pode- se encontrar a **fase ϵ** que se arranja

atômica na estrutura Ti_2-N e Ti_2-C no estado líquido em conjunto com grafite e gases [39].

Um estudo dirigido por Tedenac et.al. resultou na elaboração de um diagrama termodinâmico de fases em sistema isotérmico e revelou que a fase δ pode ser encontrada em uma ampla faixa de concentração de nitrogênio e carbono e também em temperaturas variadas [39].

Os átomos da fase δ podem apresentar dois tipos de organização da célula unitária basicamente: 1) Com os átomos de Ti posicionados no centro das faces e nas arestas da célula. Os átomos de nitrogênio e carbono ocupam os interstícios entre os átomos de Ti forma aleatória. 2) Os átomos de Ti nas arestas e nas regiões faciais da célula e os átomos de N e C de forma organizada nos interstícios. A disposição de organização dos átomos de carbono e nitrogênio dependerá da estequiometria entre os elementos N e C constituintes da estrutura (Figura 7) [40].

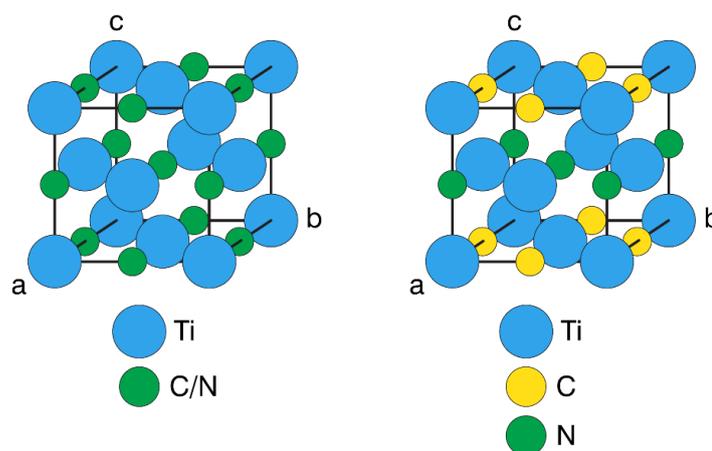


Figura 7. Representação esquemática da estrutura cristalina dos filmes de TiC_xN_y , adaptado de [40].

2.4.1 Filmes de TiC_xN_y e a Lei de Vegard

A lei de Vegard pode ser utilizada para estimar a quantificação das fases que constituem uma solução sólida como o TiC_xN_y , através dos parâmetros da célula unitária. Para que a Lei de Vegard seja utilizada como uma estimativa, é preciso que as fases separadas da solução sólida, apresentem mesma organização espacial. Como por exemplo, para o material Carbonitreto de Tugnstênio (WC_xN_y), os picos de difração das fases WN (Nitreto de

Tungstênio) e Carbetto de Tungstênio (WC) podem ser indexados na mesma posição 2θ da gaussiana do pico correspondente à solução sólida (WC_xN_y). Este feito pode ser observado na figura 8, onde os ângulos 2θ correspondente as duas fases (WN e WC) podem ser incluídos na gaussiana do pico $2\theta \sim 73,25^\circ$ de difração correspondente ao plano (111) para estrutura α - WC_xN_y [41; 42].

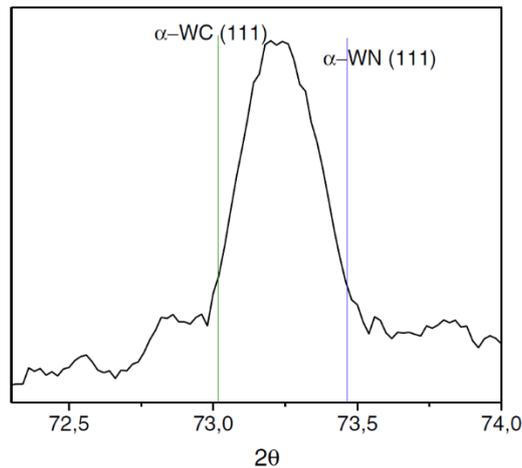


Figura 8. Indexação do pico correspondente ao plano (111) para as duas fases presentes nos filmes de WC_xN_y [41].

A solução sólida irá ter um parâmetro de célula intermediário às fases envolvidas e sua variação dependerá da quantidade das fases presentes no material. Além do mais, esta também influenciará no ângulo 2θ do padrão de difração da solução sólida.

A equação de Vegard pode ter algumas variações dependendo do parâmetro de célula usado nos cálculos, tais como: volume de célula, aresta e também pode sofrer adaptações de acordo com o tipo de célula. Para células cúbicas de face centrada (CFC), baseando o cálculo no parâmetro a das células unitárias, é possível utilizar a equação 2 como estimativa das fases presentes [41; 42].

$$a_{exp} = a_A(1 - x) + a_B(x) \quad (2)$$

Equação 2. Equação de Vegard.

Sendo:

a_{exp} = Aresta da célula cristalina da solução sólida.

a_A = Aresta da célula cristalina padrão da fase TiN [43].

a_B = Aresta da célula cristalina padrão da fase TiC [44].

x = Fração molar correspondente a fase TiC.

2.4.2 Energia global de crescimento de filmes TiC_xN_y

A teoria de energia global de crescimento para filmes de nitreto de titânio proposta por Zhao pode ser utilizada para explicar as orientações preferenciais de crescimento dos filmes de TiC_xN_y [45]. Em seu estudo Zhao et.al. afirma que a orientação preferencial no crescimento dos filmes de TiN depende da energia global de deposição, e que esta não depende exclusivamente de fatores externos como (i) fluxo de gás, (ii) temperatura de deposição e (iii) tensão de polarização mas sim, de fatores termodinâmicos que regem a cinéticas de reação [45]. Os três principais fatores cinéticos-termodinâmicos que corroboram com a energia global do crescimento de filmes de TiN são: a energia de superfície, a energia de distorção dos planos de crescimento e a energia de freamento do íons, os quais estão representados na equação 3 [45]. As energias de crescimento na direção de cada plano cristalino são diferentes. O filme preferencialmente crescerá na direção do plano cristalino com menor acúmulo de energia [45].

$$W_{hkl} = S_{hkl} + U_{hkl} + E_{hkl} \quad (3)$$

Equação 3. Energia global de crescimento do filme.

Onde:

W_{hkl} = Energia global de crescimento do filme.

S_{hkl} = Energia de superfície.

U_{hkl} = Energia de deformação.

E_{hkl} = Energia de freamento de íons.

Para filmes de carbonitreto de titânio a orientação cristalográfica pode seguir os preceitos da energia global de crescimento proposta por Zhao, porém levando em consideração os átomos de carbono presentes na estrutura. Estes possuem uma baixa mobilidade dos adátomos na superfície do substrato e colaboram com a energia global do crescimento de filmes de TiC_xN_y de maneiras diferentes, dependendo dos parâmetros externos de deposição como temperatura do substrato, tensão de polarização, fluxo de gases [45; 46].

2.5. Métodos de Caracterização

2.5.1 Microscopia Eletrônica

As técnicas microscópicas utilizadas neste trabalho são análises largamente utilizadas na obtenção de imagens em alta magnificação de materiais orgânicos ou inorgânicos. Os resultados das análises por microscopia eletrônica de varredura podem auxiliar na observação morfológica e estrutural de materiais. Realizar uma análise química elementar dos elementos constituintes da amostra através da técnica de Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia (EDS), muitas vezes acoplada ao microscópio eletrônico.

Tanto a microscopia eletrônica de varredura (MEV) quanto a microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo *FEG, do inglês- Field Emission Gun* possuem o mesmo princípio da geração de imagens. A utilização de um feixe de elétrons que interage com a amostra para formação da imagem do material em observação. A interação elétron-amostra pode gerar três tipos de sinais: os elétrons secundários, elétrons retroespalhados e os raios x característicos [47].

Os elétrons secundários (ES) são os elétrons mais utilizados na técnica, eles são responsáveis por produzir informações de regiões superficiais da região em análise e gerar uma imagem em profundidade, fornecendo a micrografia o aspecto 3D. Com este tipo de informação é possível visualizar principalmente a morfologia do material [47].

Os elétrons retroespalhados (ERE) são elétrons que possuem uma energia cinética maior que os secundários. Sua interação com a amostra é mais profunda em relação aos ES. O resultado da utilização dos elétrons

retroespalhados é uma imagem sem profundidade acentuada (aspecto 3D), porém com alto contraste. O alto contraste observado em micrografias por ERE está na diferença de energia do sinal recebido no detector devido à interação átomo (amostra) e elétron. A interação de diferentes elementos com números atômicos variados (Z) provocará colisões inelásticas dos elétrons provenientes do feixe com a amostra. A diferença de energia detectada pelo equipamento gera uma imagem com diferente contraste. Essa técnica é muito utilizada para visualização de microestruturas que possuem diferentes elementos presentes em cada fase [47].

Os raios X característicos, como o próprio nome diz, são fótons de raios X característicos provenientes da interação de átomos da amostra com elétrons do feixe, o qual possui maior profundidade de interação com a amostra do que os ES e ERE. Essa interação promove a excitação dos elétrons de níveis de energia mais interna para camadas mais externas do átomo da amostra. Durante o processo de desexcitação, o elétron libera a energia recebida em forma de fóton de raio X. Os níveis de energia nos átomos são bem definidos, através da quantidade de energia liberada é possível saber a composição química. [47]

O MEV possui uma resolução de 3,5 nm, sua magnificação pode chegar a 300.000 vezes. A resolução das imagens produzidas por *FEG* podem chegar a 1,2 nm dependendo das condições de análise. Sua possibilidade de magnificação é maior que o MEV, podendo chegar à 1 milhão de vezes [48; 49].

2.5.2 Análise química elementar em profundidade

Uma das técnicas que podem ser utilizadas para a análise química em profundidade é a espectroscopia de emissão óptica por descarga luminescente, do inglês *Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy* (GD-OES). Esta técnica permite a análise em profundidade pela remoção de material da amostra por *sputtering* a plasma.

O GD-OES consiste na abertura de plasma, utiliza-se um gás inerte, geralmente argônio (Ar) para abertura do plasma. As partículas carregadas do plasma irão se chocar com as espécies ionizadas da amostra. Para evaporação/ionização do material da amostra aplica-se um arco elétrico.

A colisão entre as espécies do plasma, especialmente os elétrons com os íons da amostra, ocasionarão o processo de excitação-desexcitação dos elétrons dos elementos presentes no material, semelhante ao que ocorre em tubos de neon. Durante a etapa de desexcitação os elétrons voltam ao seu estado original, ou seja, para uma camada mais interna da nuvem eletrônica liberando uma energia característica de cada elemento químico, os fótons. Os fótons são reconhecidos no detector do equipamento com alta precisão. A figura 9 representa esquematicamente a vista superior de um equipamento [50; 51]. A técnica permite a avaliação química composicional do material em profundidade com detecção de vários elementos ao mesmo tempo utilizando poucos minutos de análise.

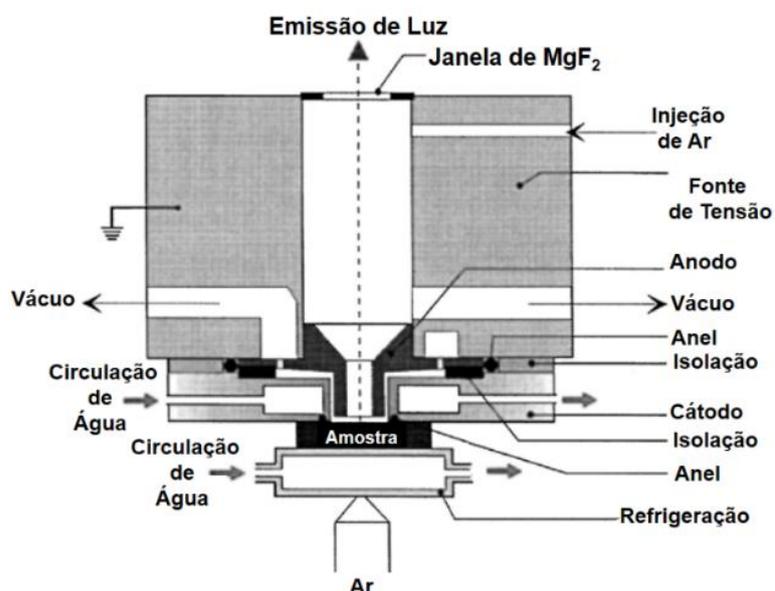


Figura 9. Representação esquemática de um equipamento de GD-OES, adaptado de [50].

2.5.3 Difração de Raios X

A análise por difração de raios X é utilizada na caracterização de materiais por ser uma técnica que tem o alcance de uma apurada avaliação da organização cristalográfica e arranjo espacial dos átomos devido ao uso dos raios X como feixe incidente. A técnica consiste na incidência de raios X, os quais possuem alta energia e curto comprimento de onda, sobre uma amostra pulverizada e/ou plana. A varredura do feixe sobre a amostra possui velocidade e rotação controladas. A figura 10 possui um esquema representativo de um

difratômetro. **O** representa a amostra e o eixo em torno do qual a amostra e o detector giram, **T** representa o monocromador do feixe incidente e **C** o detector do equipamento. O sistema se movimenta em $\theta - 2\theta$, onde o transmissor do feixe se movimenta em ângulos θ e o detector em ângulos 2θ [52].

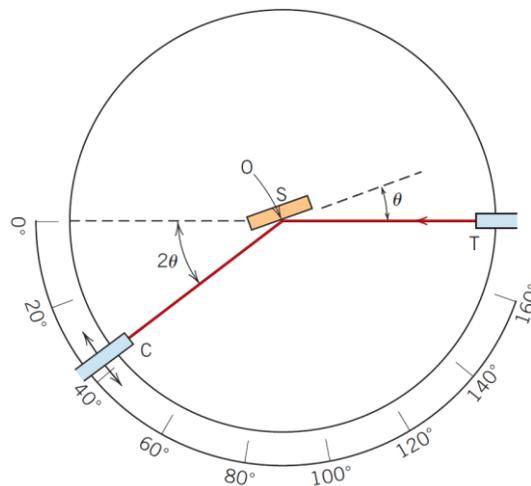


Figura 10. Esquema representativo de um difratômetro [52; 53].

Para o caso de materiais mono ou poli-cristalinos, estes possuem uma periodicidade em suas estruturas. A incidência de dois feixes de raios podem entrar em concordância de fase, ampliando o sinal pelo detector e oferecendo um padrão de sinais detectados. Estes sinais possuem a informação do ângulo em que esse sinal foi fornecido e por final um padrão de difração para a amostra em análise.

Para que as ondas difratadas entrem em concordância de fase e forneçam o padrão de difração elas devem atender a *Lei de Bragg* que afirma: Considerando dois planos atômicos $A-A'$ e $B-B'$ organizados (figura 11), separados por uma distância planar d_{hkl} . Para que os feixes incidentes 1 e 2 de comprimento λ , sejam difratados em concordância, os átomos P e Q responsáveis pela difração devem fornecer o mesmo ângulo θ de difração. A diferença entre os comprimentos das trajetórias \overline{ST} e \overline{QT} deve ser um número inteiro n para que a difração seja construtiva. A condição para difração é igual a equação 4 [52; 53].

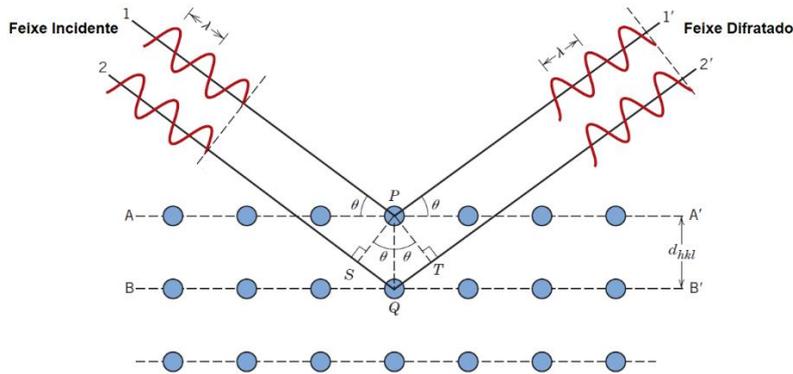


Figura 11. Esquema representativo para a difração de raios X em concordância entre planos atômicos [52].

$$n\lambda = d_{hkl}\text{sen}\theta + d_{hkl}\text{sen}\theta = 2d_{hkl}\text{sen}\theta \quad (4)$$

Equação 4. Lei de Bragg.

2.5.4 Indentação instrumentada

Os testes de indentação instrumentada podem revelar importantes informações em níveis subnanométricos sobre os materiais como dureza, módulo de elasticidade. O teste consiste na penetração de uma ponta com carga, profundidade de indentação e geometria conhecidas. A ponta Berkovich é uma das mais utilizadas para testes de sensibilidade nanométrica, cujo formato é pirâmide triangular. As informações de dureza podem ser coletadas em função da profundidade através das curvas de carga e descarga aplicadas na indentação do material, a dureza é calculada segundo a expressão (5).

$$H = \frac{P_{\max}}{A} \quad (5)$$

Equação 5. Expressão para cálculo de dureza.

Onde:

P_{\max} = Força máxima de contato.

A = Área de indentação.

Outro resultado que pode ser obtido por meio dos testes de indentação é o módulo de elasticidade dos materiais. O módulo de elasticidade é a constante de proporcionalidade entre a razão tensão-deformação para as deformações que o material pode sofrer, sem que as alterações físicas sejam permanentes [52]. Estes podem ser obtidos através do recurso matemático (Equação 6) descrito por Oliver e Pharr, o qual leva em consideração a relação das características da ponta de indentação, o material em teste e o módulo elástico reduzido, dado extraído experimentalmente do ensaio [36; 54; 55].

$$\frac{1}{E_r} = \left(\frac{1-\nu^2}{E} \right) + \left(\frac{1-\nu_i^2}{E_i} \right) \quad (6)$$

Equação 6. Estimativa do módulo elástico.

Onde:

E= Módulo de elasticidade do material em teste.

E_i= Módulo de elasticidade do indentador.

ν= Coeficiente de Poisson material em teste.

ν_i= Coeficiente de Poisson do indentador.

E_r= Módulo elástico reduzido (dado experimental).

2.5.5 Esclerometria linear

O ensaio de esclerometria linear (ou *scratch test* como é comumente conhecido) é utilizado para avaliar as propriedades tribológicas dos filmes finos como: cargas críticas para início da deformação plástica, delaminação e o coeficiente de atrito. O ensaio é considerado a dois corpos (filme e ponteira de deslizamento) com a presença de um terceiro que é a atmosfera. O *scratch test* consiste na indentação e deslizamento de uma ponta de material e dimensões conhecidas sobre a superfície em avaliação. Ao deslizamento pode ser acrescentado a aplicação de uma carga estática ou crescente. A figura 12 representa o deslizamento de uma ponta sobre uma superfície com aplicação de carga crescente.

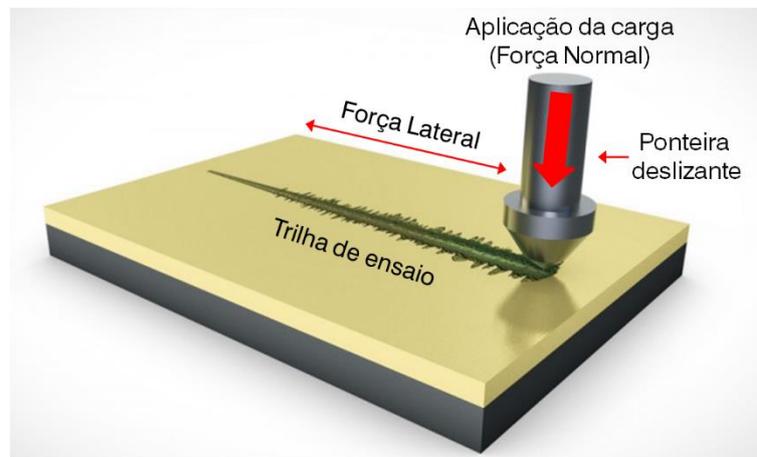


Figura 12. Representação esquemática do *scratch test*, adaptado de [56].

2.5.6 Análise Colorimétrica

A cor e seus aspectos são características que estão diretamente ligadas aos filmes para fins decorativos. A percepção humana das cores passa por duas etapas. A primeira etapa consiste na chegada da composição espectral da radiação aos olhos (dentro da faixa de comprimento de onda visível). A retina possui três fotorreceptores diferentes, cada um com sensibilidade de reconhecimento espectral dos comprimentos de ondas recebidas. A percepção final (cor) será a coordenada vetorial, resultado dos três estímulos das ondas recebidas. Após essa computação gráfica, o cérebro e seus nervos sensoriais são capazes de descrever a cor observada [19; 57; 58]. Além da percepção humana, a colorimetria emprega equipamentos como espectrofotômetros que auxiliam em uma quantificação e organização dos comprimentos de ondas refletidos pelo objeto em estudo e a cor propriamente dita. Desta maneira pode-se descrever precisamente a cor observada.

Existem muitos métodos de quantificação colorimétrica, a grande maioria faz uso de um plano cartesiano para descrição da cor (o ponto no plano) baseados nos mesmos três estímulos sensoriais que o olho humano possui. O sistema da *Comission Internationale de l'Eclairage* (CIE) faz uso de um sistema de coordenadas em um sistema cartesiano tridimensional onde geram o ponto responsável por descrever numericamente a cor (Figura 13). Os três pontos podem estar dentro dos quatro quadrantes onde L^* representa a luminosidade da cor, esta pode variar de zero para preto e um máximo de cem

para branco; a^* pode variar em valores negativos e positivos, sendo (a^{*+}) para colorações vermelhas e (a^{*-}) para cores verdes. A variação de $-/+ b^*$ representa cores azuis e amarelas respectivamente. Para a descrição da cor propriamente dita, outros elementos como *Croma* (C_{ab}^*) e o *Tom* (do inglês *hue*), (h_{ab}) são elementos composicionais da cor que permite ao ser humano diferenciar o *azul celeste* do céu do *azul esverdeado*. Componentes da cor também podem ser expressos matematicamente e encontrados no plano cartesiano de descrição da cor [57; 58; 59].

O Croma está relacionado com a vivacidade da cor. Cores que possuem maior vigor encontram-se na região mais externa da matriz de cores, colorações opacas situam-se próximo do centro da matriz. Sua avaliação matemática está descrita na equação 7, leva em consideração os valores de a^* e b^* .

$$C_{ab} = \sqrt{a^{*2} + b^{*2}} \quad (7)$$

Equação 7. Cálculo de Croma das cores pelo método CIELab.

O tom está relacionado com a tangente do arco em que se encontra a cor. Esta ferramenta auxilia a identificar a posição angular da cor dentro da matriz. O tom pode ser calculado através da equação matemática descrita em 8. A figura 13 representa o esquema de cores proposto pelo sistema CIE.

$$h_{ab} = \tan^{-1} \left(\frac{a^*}{b^*} \right) \quad (8)$$

Equação 8. Equação para determinação da tonalidade com base no método CIELab.

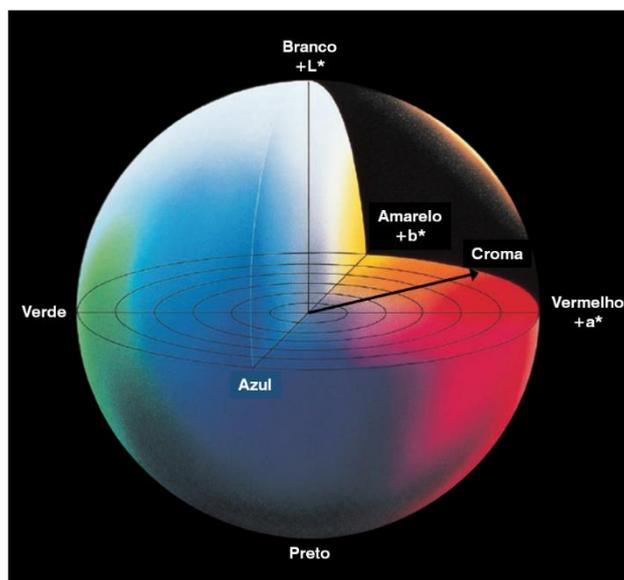


Figura 13. Representação o esquemática de cores proposto pelo sistema CIELab, adaptado de [57].

Além das ferramentas de avaliação que permitem a adjetivação das cores observadas, pode-se avaliar a diferença entre uma cor e outra com base nas coordenadas de pontos no gráfico (ΔE_{ab}^*). O ΔE_{ab}^* permite avaliar numericamente quanto é a diferença entre duas cores. Não em qual direção dentro do plano está, mas a resultante da diferença entre as coordenadas das cores avaliadas. A expressão utilizada nos cálculos para ΔE_{ab}^* segundo CIE está representada em (9).

$$\Delta E_{ab}^* = \sqrt{(\Delta L^{*2}) + (\Delta a^{*2}) + (\Delta b^{*2})} \quad (9)$$

Equação 9. Estimativa de diferença entre duas cores pelo método CIELab.

3. Materiais e Métodos

3.1 Preparação de filmes finos de TiC_xN_y através da técnica de Arc-PVD

Os revestimentos de carbonitreto de titânio foram depositados sobre aço inoxidável austenítico AISI 304, cuja composição química está disposta em percentual de massa na tabela 1 segundo o fornecedor do substrato. As

amostras do substrato são provenientes de uma chapa maior com dimensões de 3 m x 1,20 m, as quais foram cortadas pelo processo de jato d'água na dimensão de 20 mm x 20 mm x 0,5 mm. O AISI 304 foi escolhido como substrato por apresentar ampla utilização em utensílios domésticos como talheres e bandejas [21], os quais podem adquirir maior elegância através de filmes decorativos.

Uma preparação metalográfica da superfície do substrato foi realizada antes de receber o revestimento. O método consistiu em etapas de lixamento e polimento iniciando o lixamento com lixa de SiC (carbeto de silício) n° 600 e finalizando a etapa de lixamento com uma lixa n° 1200 de mesmo material. O polimento ocorreu com o uso de pastas de diamante sintético, iniciando com a pasta com granulometria de 12 µm e finalizando com a pasta com 3 µm de granulometria. Após esta etapa, os substratos foram lavados em banho de ultrassom com detergente alcalino e enxaguados em água deionizada.

| Composição Química Aço AISI 304 (percentual massa) | | | | | | | |
|---|-----------|----------|----------|-----------|-----------|----------|-------------|
| Ní | Mn | P | S | Si | Cr | C | Fe |
| 8 - 10,5 | 2,00 | 0,045 | 0,030 | 1 | 18 -20 | 0,08 | 70,8 - 66,3 |

Tabela 1. Composição química aço AISI 304.

3.1.2 Deposição dos filmes de TiC_xN_y e intercamada de Ti

Os revestimentos de carbonitreto de titânio foram depositados em aço inoxidável AISI 304 através da técnica de arco catódico. O equipamento utilizado é de porte industrial e não possui filtro de macropartículas acoplado. Este equipamento foi produzido pela empresa chinesa *Guangdong Zhonghuan Vacuum Equipment Co. Ltd.* Atualmente, o equipamento situa-se na empresa Plasmar Tecnologia na cidade de Caxias do Sul- RS. As características do equipamento estão listadas na tabela 2.

| Características do Equipamento | | |
|---------------------------------------|------------------------------------|--|
| Câmara | Diâmetro interno | 1600 mm |
| | Altura | 1700 mm |
| Alvos Ti | Quantidade | 12 |
| | Diâmetro alvos | 80 mm |
| | Distância alvo-amostra | Sistema giratório (mín. 200 mm - máx. 1200 mm) |
| Fonte Energética | Corrente | Contínua |
| | Tensão por alvo | 20 V |
| | Corrente por alvo | 90 A |
| | Tensão de Polarização do Substrato | DC Pulsada (máx. 1100 V) |

Tabela 2. Características do equipamento arco catódico.

Os processos de deposição ocorreram em três etapas. A primeira etapa consistiu em um bombardeamento iônico, também conhecido como *etching*, sobre o substrato polarizado. O bombardeamento iônico tem por prioridade remover contaminantes que possam permanecer entre o filme e o substrato prejudicando a adesão do revestimento. Esta etapa para todos os testes foram utilizados os parâmetros descritos na tabela 3.

| Limpeza por Bombardeamento Iônico | | | | | |
|--|---------------------------|-------------------------------------|---------------------------|------------------|------------------|
| Temperatura (°C) | Fluxo de Ar (sccm) | Pressão Ar (Pa) | Tensão de Bias (V) | Pulso (%) | Tempo (s) |
| 125 | 300 | $\approx 1,3 \times 10^1 (\pm 0,3)$ | 1100 | 9 | 300 |

Tabela 3. Parâmetros experimentais da etapa etching.

A segunda fase do processo consistiu em depositar uma intercamada de Ti entre o revestimentos de TiC_xN_y e o aço com a intenção de promover uma maior adesão entre os dois materiais [20; 60]. A deposição da intercamada ocorreu para os cinco experimentos realizados conforme os parâmetros descritos na tabela 4.

| Intercamada Ti | | | | | | | |
|----------------------|---------------------------|-----------------|----------------------|------------------------|-----------------|----------------|-----------|
| Pressão de Base (Pa) | Pressão Ar (Pa) | Fluxo Ar (sccm) | Tensão no Cátodo (V) | Corrente no Cátodo (A) | Tensão BIAS (V) | Pulso BIAS (%) | Tempo (s) |
| $3,5 \times 10^{-2}$ | $\approx 2,0 \times 10^0$ | 1000 | 20 | 90 | 300 | 20 | 45 |

Tabela 4. Parâmetros experimentais etapa deposição intercamada de titânio.

Os filmes de TiC_xN_y foram produzidos com as mesmas condições experimentais descritas na tabela 5, com exceção da variação dos gases N_2 e CH_4 para cada um dos cinco experimentos realizados. A variação da concentração dos gases em relação a cada experimento, bem como a nomenclatura de cada amostra realizada estão correlacionados na tabela 6.

| Filmes finos de TiC_xN_y | | | | | | |
|--------------------------------|----------------------|------------------------|-----------|-----------------|----------------|----------------------|
| Pressão gases (Pa) | Pressão de Base (Pa) | Corrente no Cátodo (A) | Tempo (s) | Tensão BIAS (V) | Pulso BIAS (%) | Tensão no Cátodo (V) |
| $6,0 \times 10^{-1} (\pm 0,1)$ | $3,5 \times 10^{-2}$ | 90 | 120 | 100 | 20 | 20 |

Tabela 5. Parâmetros experimentais etapa deposição filmes finos.

| Variação fluxo gases N_2 e CH_4 entre os processos de deposição* | | | |
|--|---------------------|--------------------|----------------------------|
| Amostra* °° | Fluxo CH_4 (sccm) | Fluxo N_2 (sccm) | Proporção fluxo $CH_4:N_2$ |
| $TiC_xN_y(1:12)$ | 50 | 600 | 1:12 |
| $TiC_xN_y(1:7)$ | 70 | 500 | 1:7 |
| $TiC_xN_y(1:5)$ | 90 | 440 | 1:5 |
| $TiC_xN_y(1:4)$ | 110 | 400 | 1:4 |
| $TiC_xN_y(1:3)$ | 130 | 400 | 1:3 |

Tabela 6. Concentração de gases entre amostras e nomenclatura

*As razões estequiométricas que compõem a nomenclatura de cada amostra, não estão relacionadas com a composição química do filme. °° TiC_xN_y , sendo $y=1-x$.

Com o intuito de avaliar o efeito da adição de carbono em diferentes concentrações na estrutura dos filmes produzidos neste trabalho, realizou-se um comparativo de resultados experimentais entre a série de filmes TiC_xN_y e o filme de TiN, designado **amostra 9**, produzido por Lain [61]. O TiN comparativo foi produzido no mesmo equipamento, utilizou-se o mesmo substrato e condições experimentais semelhantes. A diferença entre os processos de deposição do TiN (amostra 9) em [61] e os TiC_xN_y produzidos neste trabalho são apenas a variação do fluxo de gás (N_2) em torno de 450–700 sccm até a estabilização da pressão e a temperatura de deposição de 150°C, parâmetros este utilizados para a deposição do TiN. Todos os resultados aqui apresentados da amostra TiN utilizada foram desenvolvidos sob as mesmas condições de testes empregadas para os filmes TiC_xN_y produzidos neste trabalho.

3.2. Caracterização dos filmes de Carbonitreto de Titânio

3.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

Para caracterização micrográfica das amostras foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura (MEV) Super Scan SSX-550 de marca Shimadzu, acoplado ao MEV está o EDS utilizado nas análises químicas elementares por espectrofotometria de raios x. O EDS utilizado foi um *X-Act 10* da *Oxford Instruments*. Ainda com a intenção de produzir micrografias com maior magnificação utilizou-se *FEG*, modelo *Mira 3* de marca *Tescan*. Junto ao *FEG* também está acoplado um equipamento para realização de análises por EDS, o qual é o modelo *X-Max 50* da *Oxford Instruments*. Todos os equipamentos descritos acima estão localizados no *Laboratório Central de Microscopia "Israel Baumvol" (LCMIC)* da UCS.

Para visualização dos filmes, as amostras foram cortadas em seção transversal, lixadas e polidas segundo o método descrito na tabela 7, adaptado de [62]. Utilizou-se o equipamento *Isomet 4000* da *Buehler* para cortar as amostras em seção transversal e o equipamento de preparação metalográfica *Politriz* da *Struers*. Estes equipamentos encontram-se no *Laboratório de Caracterização para Materiais para Mineração (LCMM)* da UCS. Após a preparação metalográfica as amostras foram desmontadas da baquelite

sustentadora, limpas em banho de ultrassom por 30 minutos utilizando acetona como solvente.

| Preparação metalográfica das amostras de TiC_xN_y | | | | |
|---|-------------------------|---------------|---------------------------|-----------------|
| Embutimento | Baquelite não condutora | | | |
| Corte | Disco de corte | | Velocidade de corte (rpm) | |
| | Disco de corte Abrasivo | | 4000 | |
| Lixamento | Lixa (nº) | Rotação (rpm) | Força Normal (N) | Tempo (minutos) |
| | 180 | 150 | 10 | 30 |
| | 320 | 150 | 10 | 30 |
| | 500 | 150 | 10 | 30 |
| | 800 | 150 | 10 | 30 |
| Polimento | Solução de diamante | Rotação (rpm) | Força Normal (N) | Tempo (minutos) |
| | 9 μm | 120 | 10 | 10 |
| | Sol. de diamante | Rotação (rpm) | Força Normal (N) | Tempo (minutos) |
| | 3 μm | 120 | 10 | 10 |
| | Solução de Sílica | Rotação (rpm) | Força Normal (N) | Tempo (minutos) |
| 0,04 μm | 120 | 10 | 5 | |

Tabela 7. Método de preparação metalográfica utilizado para as amostras de TiC_xN_y , adaptado de [62].

3.2.2 Análise química elementar em profundidade

Para a análise química em profundidade por GD-OES realizada nos filmes de carbonitreto de titânio foi utilizado um equipamento *GD- Profiler 2* da marca *Horiba Scientific* situado no Laboratório de Caracterização de Superfícies em Nanoescala (LASCASUNE) da UCS. O equipamento operou em com corrente contínua de 20 W e pressão de 630 Pa.

3.2.3 Difração de Raios X

Para análise cristalográfica dos filmes produzidos neste trabalho foi utilizado o equipamento difratômetro modelo *XRD-600* da marca *Shimadzu*

localizado no *LCMIC*- Laboratório Central de Microscopia “Israel Baumvol” da UCS. As análises foram realizadas com a utilização de um filamento Cu ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) com aplicação de 40 KV, movimentação nos eixos $2\theta - \theta$ com varredura de 30° à 80° e velocidade de 2° por minuto, 10 segundos de pré-integração e sistema giratório.

3.2.4 Indentação instrumentada

Para os teste de indentação instrumentada foi utilizado o equipamento Nano Test-600 da marca *Micro Materials Ltda*, o qual também se encontra no *LACASUNE* da UCS. Para os ensaios foi utilizada uma ponta indentadora do tipo Berkovich. Os testes foram realizados com profundidade e taxa de carregamento controladas. A taxa de carregamento utilizada foi de 0,01 mN/s iniciando a carga em 0,01mN. Foram realizadas 20 repetições por amostra com coleta de dados há profundidades de 30, 50 e 100nm.

3.2.5 Esclerometria linear e análise topográfica

Para o teste de nanoesclerometria linear (sensibilidade manométrica) foi utilizado também o equipamento Nano Test-600 da marca *Micro Materials Ltda* situado no *LACASUNE* – UCS. Este equipamento oferece uma aprimorada caracterização mecânica de materiais com precisão nanométrica. Para o ensaio foi utilizado uma ponta cônica de diamante com raio esférico final de 25 μm [55]. O comprimento total da trilha foi de 1667 μm , sendo que, os primeiros 100 μm sofreram o deslizamento com carga constante de 0,01 mN para a avaliação topográfica da superfície. O equipamento fornece dados de rugosidade aritmética da superfície (R_a), rugosidade média quadrática (R_q) entre outros. Após este percurso inicial (100 μm), a carga foi aumentando a uma taxa de 0,03 mN/ s até chegar a carga final de 470 mN. Durante todo o ensaio, foi mantida a velocidade de deslizamento em 1 $\mu\text{m}/ \text{s}$. Os testes foram realizados com repetições de cinco vezes.

Com base em uma avaliação por microscopia óptica das trilhas do teste de scratch é possível observar a maneira como o material fraturou e/ou deformou frente ao ensaio, e determinar a carga crítica necessária para iniciar as deformação e fraturas. Para visualização microscópica das trilhas utilizou-se

o equipamento Microscópio Óptico da marca *Zeiss AxioScope* pertencente ao LCMIC- UCS.

A carga crítica (mN) necessária para iniciar a deformação plástica (Lc1) e o processo de delaminação (Lc2) foram estimadas utilizando as micrografias e o resultados de carga e força lateral aplicadas durante o ensaio de deslizamento unidirecional, como representado na Figura 14a. Para determinação da Lc2 utilizou-se uma magnificação de 500x para identificação do início das fraturas, como pode-se observar na Figura 14b. As condições ambientais em que os testes de deslizamento foram realizados estão dispostas na tabela 8.

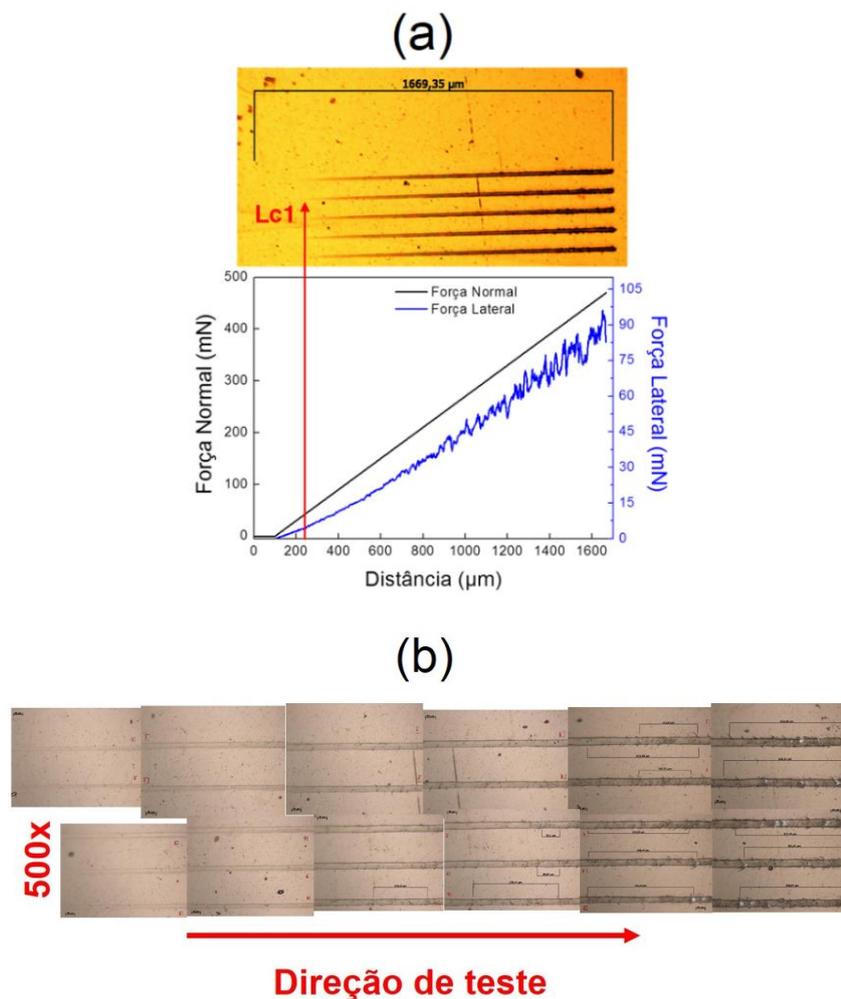


Figura 14. (a) **Parte superior:** micrografia ótica de 5 trilhas geradas pelo teste de deslizamento. **Parte inferior:** Gráfico Força Normal vs Força lateral (linha azul). **14(b)** Micrografia ótica de 5 trilhas geradas pelo teste de deslizamento com 500x de magnificação.

| Condições ambientais para teste de deslizamento unidirecional | | | | |
|---|--------------------------|---------|------------------|---------|
| Amostras | Temperatura Inicial (°C) | URA (%) | Temp. Final (°C) | URA (%) |
| TiC _x N _y (1:12) | 24,7 | 60,5 | 25,19 | 59,6 |
| TiC _x N _y (1:7) | 25,19 | 59,6 | 25,5 | 58,2 |
| TiC _x N _y (1:5) | 25,9 | 56,6 | 25,5 | 57,9 |
| TiC _x N _y (1:4) | 24,9 | 59,3 | 25,7 | 60,9 |
| TiC _x N _y (1:3) | 25,7 | 62 | 25,36 | 61,8 |

Tabela 8. Condições ambientais para os testes de *scratch* aplicados nos filmes de TiC_xN_y.

3.2.6 Análise Colorimétrica

Para as avaliações colorimétricas das amostras produzidas neste trabalho, utilizou-se a avaliação macroscópica com observação da cor das amostras a olho nu e a avaliação por espectrofotometria. O espectrofotômetro utilizado é um colorímetro *CM-2500d* da marca *Konica Minolta* o qual está situado no Laboratório de Polímeros (LPol) da UCS. O equipamento possui uma lâmpada de xenônio *D65* com um ângulo de incidência da luz sobre a amostra de 8°. Essa iluminação permite comprimentos de onda que simulam um dia ensolarado [58; 59; 63].

4. Resultados e Discussões

4.1 Composição química em profundidade

O perfil da composição química em profundidade para a amostra TiC_xN_y (1:12) está apresentado na figura 15. Pode-se observar que os elementos carbono (C) e nitrogênio (N) possuem suas máximas intensidades na parte inicial da profundidade de análise, indicando que estes elementos estão participando da constituição do filme. A intensidade do sinal do elemento titânio tem um abrupto aumento seguido de uma diminuição quando o sinal do Ferro

(Fe) se intensifica, sugerindo a localização da intercamada de titânio depositada antes do revestimento.

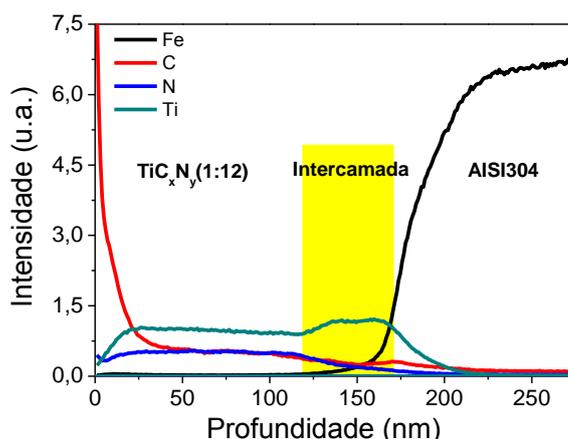
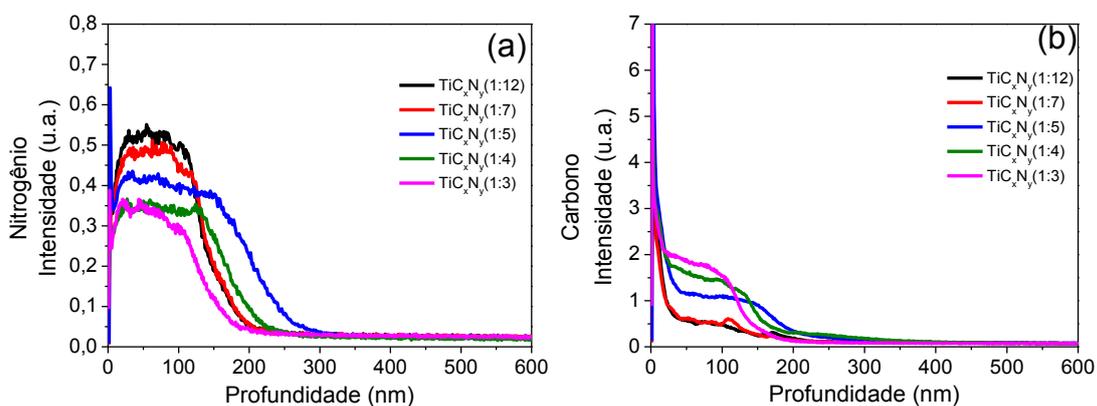


Figura 15. Perfil de análise química qualitativa em profundidade da amostra $TiC_xN_y(1:12)$.

Realizando um comparativo entre as intensidades dos sinais dos elementos carbono, nitrogênio e oxigênio para todas as amostras (Figuras **16a**; **16b** e **16c**) observa-se a diminuição da intensidade do sinal de nitrogênio à medida que a intensidade do sinal do elemento carbono aumenta, indicando um acréscimo de carbono na estrutura do filme. Em contrapartida, há diminuição da concentração de nitrogênio.

As intensidades do elemento oxigênio para todas as amostras são semelhantes. Este resultado era esperado, uma vez que o oxigênio presente nas amostras é residual e depende da pressão de base utilizada nas deposições. Para todas as amostras foi utilizada a mesma pressão de base de $3,5 \cdot 10^{-02}$ Pa. Levando em consideração que não houve a injeção de oxigênio na forma de gás em fluxo constante, e que suas intensidades são semelhantes para todos os experimentos, o elemento foi classificado como impureza.



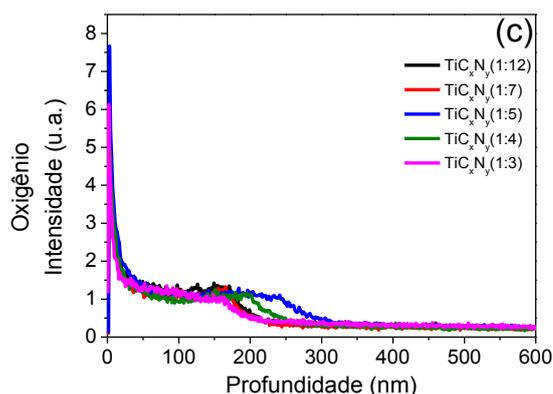


Figura 16. **16a-** Sinais de nitrogênio produzidos pela análise de GD-OES para todas as amostras. **16b-** Sinais do elemento carbono produzidos pela análise de GD-OES para todas as amostras e **16c-** Sinais do elemento oxigênio produzidos pela análise de GD-OES para todas as amostras.

A espectroscopia de emissão óptica por descarga luminescente (GD-OES) é uma análise semi-quantitativa ou quantitativa dependendo da calibração usada no equipamento, cuja intensidade do sinal depende do número de átomos dos elementos presentes no material. Por isso, pode-se realizar uma quantificação adimensional do conteúdo de carbono, nitrogênio e titânio presente em cada amostra, através da integração da área abaixo da curva do sinal de cada elemento entre dois pontos de inflexão da curva. Os resultados da relação do conteúdo de carbono e nitrogênio (CN) e a razão do sinal produzido pela técnica de GD-OES do elemento titânio (metal) em relação à razão CN (carbono e nitrogênio- não metal) em função do fluxo de CH₄ usado nas deposições estão dispostos na figura 17.

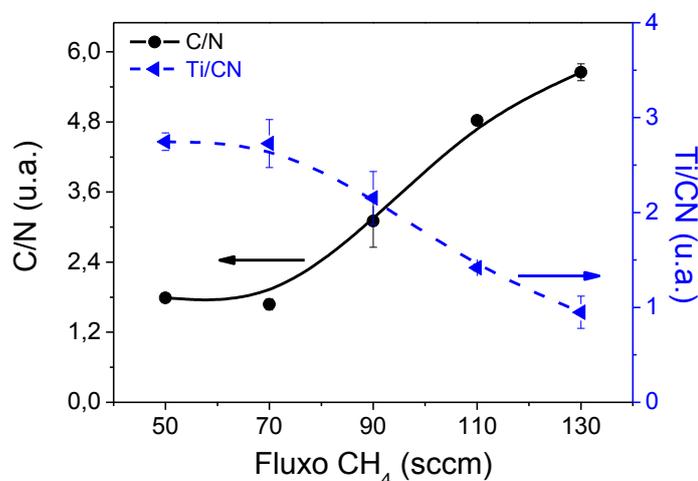


Figura 17. Razão Carbono/Nitrogênio e Ti/CN entre as amostras em função do fluxo de CH₄ usada nos processos de deposição.

Observa-se que a proporção de carbono no filme aumenta à medida que a concentração do gás metano é maior no processo de deposição. Yang et.al propõem através da equação de Arrhenius uma energia de formação (E_{TiC}) para compostos TiC inferior à energia de formação para o composto nitreto de titânio (E_{TiN}); levando em consideração temperaturas próximas de 200°C. Como os filmes de carbonitreto de titânio são formados pela competição de formação entre os compostos TiN e TiC, o carbono reage preferencialmente e com o titânio, levando a uma maior formação da fase TiC e consequentemente aumentando a concentração de carbono na estrutura dos filmes [46].

A figura 17 ainda evidencia a diminuição o conteúdo de titânio (elemento metálico) em relação aos elementos não metálicos (CN) à medida que o fluxo de CH₄ é acrescido nas deposições. O aumento de CH₄ dentro dos processos de deposição promove a formação de filmes com menores teores de Ti em relação aos elementos não metálicos, tornando os filmes com características mais cerâmicas.

A figura 18 apresenta uma relação da intensidade do sinal de Ti em função de C+N, ou seja, a soma das intensidades de carbono e nitrogênio promovidos pela técnica de GD-OES em função das amostras produzidas.

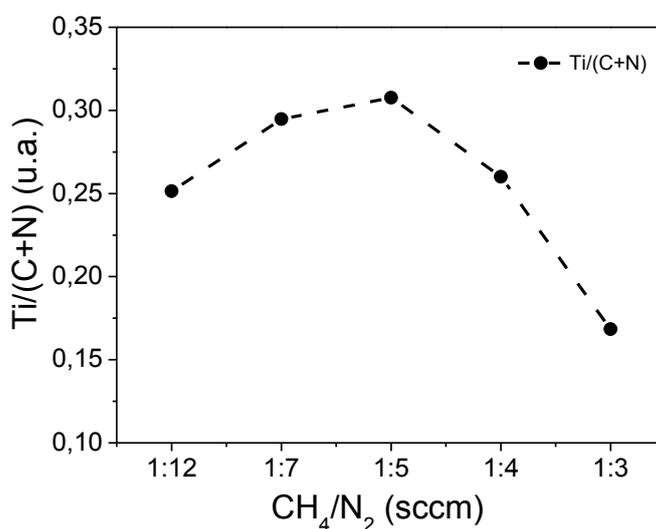


Figura 18. Razão Ti/(C+N) em função das amostras produzidas.

A diminuição do conteúdo do elemento titânio em função de (C+N) ocorre devido ao “efeito de envenenamento do alvo”. Durante o processo de deposição, o alvo entra em estado de derretimento com as descargas de energia aplicadas sobre ele. O gás metano entra em contato com a superfície

reativa do alvo, formando TiC no alvo, reduzindo a evaporação dos átomos de Ti. Os alvos podem ser “descontaminados” através de processos de limpeza que envolvem a desgaseificação da câmara de deposição e aplicação de descarga elétrica no alvo [11; 31; 46].

Essa variação do elemento titânio tem efeito sobre as propriedades dos filmes, uma vez que filmes com maior concentração de Ti possuem um caráter metálico. Em contrapartida, as características de filmes com proporção maior de elementos não metálicos podem estar mais próximas de filmes cerâmicos. A variação da proporção de Ti nos filmes também corrobora com os resultados de colorimetria e serão discutidos mais detalhadamente na seção 4.5.

4.2 Análise Microscópica e mapeamento químico

A figura 19 apresenta em (a) uma micrografia obtida por MEV em seção transversal da amostra TiC_xN_y (1:4). Os mapas por EDS dos elementos titânio e ferro para esta amostra estão apresentados nas figuras (b) para o titânio e (c) para o ferro.

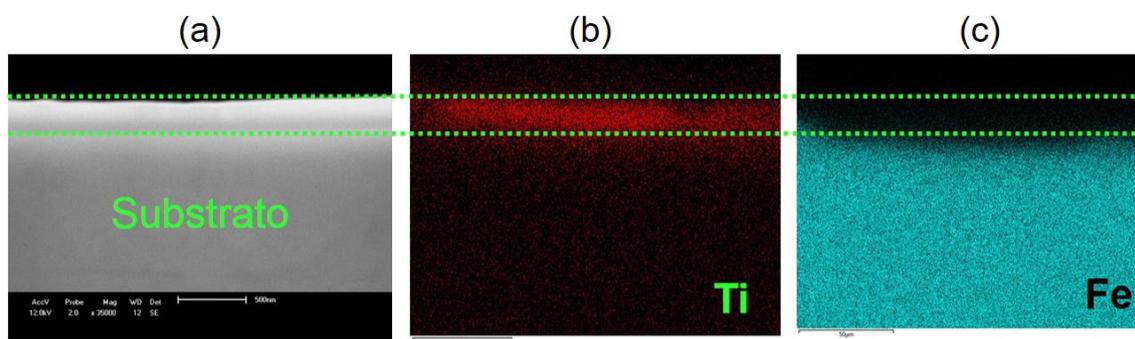


Figura 19. Amostra $TiC_xN_y(1:4)$: (a) micrografia em seção transversal, (b) Mapa químico por EDS do Ti e (c) Mapa químico para elemento Ferro.

A micrografia da amostra $TiC_xN_y(1:4)$ disposta na figura 19(a) demonstra duas regiões distintas. Sendo as quais denominadas o filme de TiC_xN_y na região superior e a parte inferior como substrato. Esta denominação das regiões da amostra foi comprovada pelo mapeamento químico realizado pela técnica de EDS. A figura 19(b) mostra o mapa do elemento titânio, o qual possui acentuada concentração na região do filme, e na figura 19(c) mostra o

mapa do ferro com elevada concentração na parte inferior (região do substrato).

As espessuras dos filmes foram estimadas através das micrografias utilizando o software *Image J* [64] como ferramenta de medição. Foram realizadas cinco medições por amostra, os resultados de espessuras dos filmes em função das amostras produzidas estão dispostos na figura 20. Os filmes possuem espessuras na ordem de nanômetros, sendo difícil uma magnificação com grandes aproximações capaz de ser observar a intercamada através da técnica utilizada para observação.

A espessura da intercamada (figura 20) foi estimada com base a intensificação do sinal produzido pela análise de GD-OES para o elemento titânio entre o filme de carbonitreto de titânio e o ferro (substrato), considerando uma taxa de sputtering constante durante toda a profundidade de análise. Para as espessuras da intercamada considerou-se o erro experimental (em percentual) igual ao valor calculado para os filmes de TiC_xN_y .

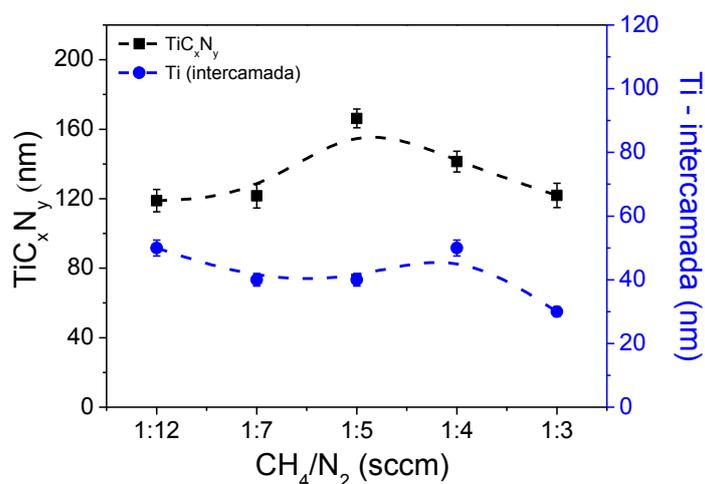


Figura 20. Espessura dos filmes de carbonitreto de titânio e das intercamadas de titânio em função das amostras produzidas.

Em [61] a amostra 9 de TiN produzida em condições semelhantes as amostras de TiC_xN_y deste trabalho, obteve-se uma espessura de média de 181 nm sem uma magnificação capaz de visualizar a intercamada de titânio. A adição de CH_4 em diferentes concentrações não afetou significativamente a taxa de deposição e consequentemente a espessura dos filmes.

Para a investigação da morfologia dos filmes produzidos e a visualização da intercamada utilizou-se a técnica *FEG*, a qual possui maior capacidade de

magnificação de imagens. Nas micrografias produzidas por FEG fez-se uso dos elétrons secundários (ES) e retro-espalhados (ERE) para formação das imagens. As micrografias produzidas por essa técnica estão apresentadas na figura 21 (a) para a imagem formada através dos elétrons secundários e (b) para a imagem formada pelos ERE.

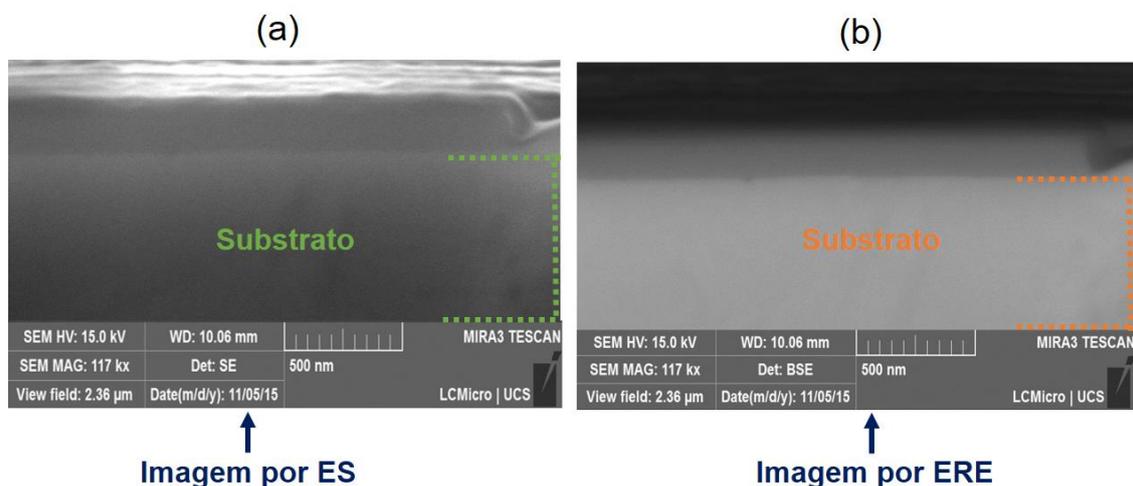


Figura 21. Amostra $TiC_xN_y(1:5)$: (a) micrografia em seção transversal produzida pela técnica de FEG-SEM utilizando ES, (b) micrografia em seção transversal produzida pela técnica de FEG-SEM utilizando ERE.

As micrografias não permitem observar uma morfologia definida nos filmes. *Schneider* e colaboradores afirmam que o aumento de carbono na estrutura diminui a mobilidade dos adátomos e a possibilidade de crescimento de uma estrutura colunar [34]. A formação da microestrutura está diretamente associada às taxas de deposição, altas taxas de deposição resultam uma rápida nucleação e conseqüentemente uma estrutura desorganizada.

Não foi possível a observação mais detalhada da intercamada de titânio depositada utilizando maiores magnificações (Figura 21). Sua existência está evidenciada através do aumento abrupto do sinal do elemento titânio da análise de GD-OES, localizado entre o filme de TiC_xN_y e o aço. Uma sobreposição dos resultados de composição química por profundidade e uma imagem de MEV da amostra $TiC_xN_y(1:4)$ estão representados na figura 22. Pode-se observar que há uma variação do contraste entre o filme e o substrato na micrografia. Esta variação de contraste é acompanhada pelo abrupto aumento do sinal de titânio da análise de GD-OES antes do elemento ferro (presente no substrato) se intensificar, indicando a presença da intercamada nesta região. Através desta

relação de informações, evidencia-se que há a formação de uma interface de ligação entre filme/intercamada/substrato do tipo abrupta.

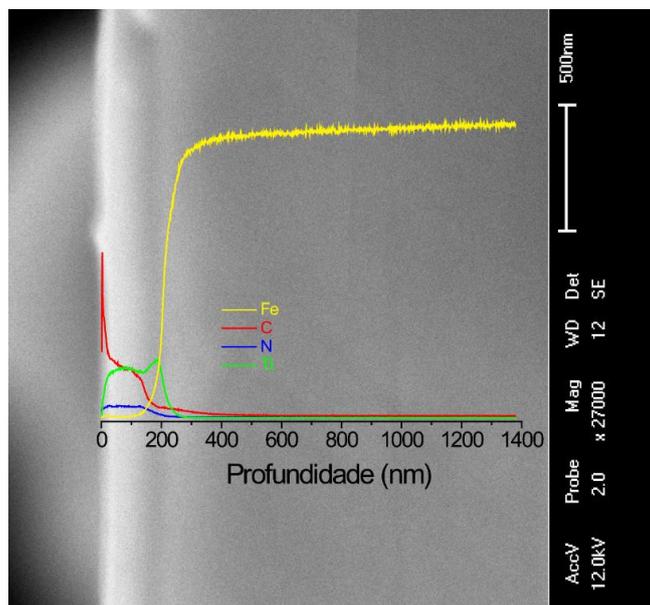


Figura 22. Sobreposição micrografia da amostra $TiC_xN_y(1:4)$ com os resultados de composição química em profundidade produzidos pela técnica de GD-OES.

4.3 Estrutura e fases cristalinas

Os difratogramas das amostras de filmes finos de TiC_xN_y com variação de concentração de gases N_2 e CH_4 nos processos de deposição estão dispostos na figura 23. De acordo com a carta cristalográfica JCDPS 42-1489 os picos posicionados nos ângulos $2\theta \sim 36,5; 42,3$ e $61,7^\circ$ podem ser indexados como picos correspondentes a estrutura cristalina do $TiC_{0,7}N_{0,3}$, estrutura cúbica de face centrada (CFC), com o grupo espacial $fm-3m$ [37]. Pode-se observar que ocorre o deslocamento dos picos nos ângulos referentes à estrutura do filme para a direita, posicionando-se em ângulos menores à medida que aumenta a concentração de carbono na composição dos filmes. Esse deslocamento ocorre devido à inserção de um átomo maior dentro da estrutura, como é o caso do carbono em comparação ao átomo de nitrogênio, ocasionando um alargamento/distorção da estrutura do material [65]. Os respectivos picos difratados correspondem aos planos (111), (200) e (220) e estão representados também na Figura 23.

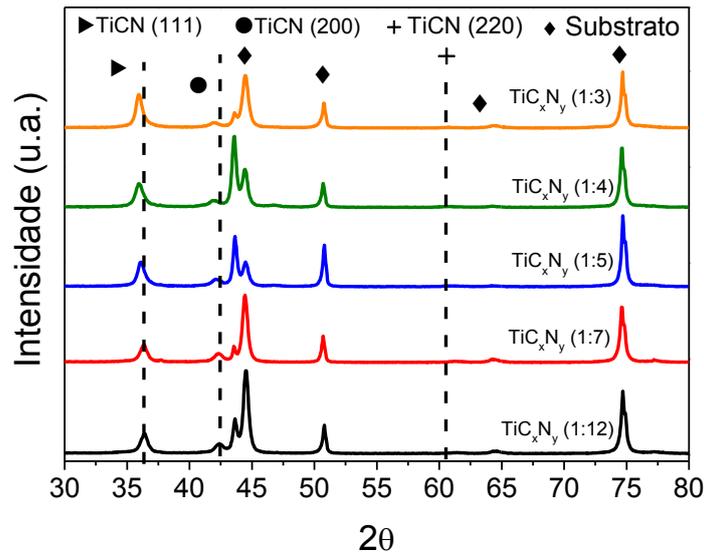
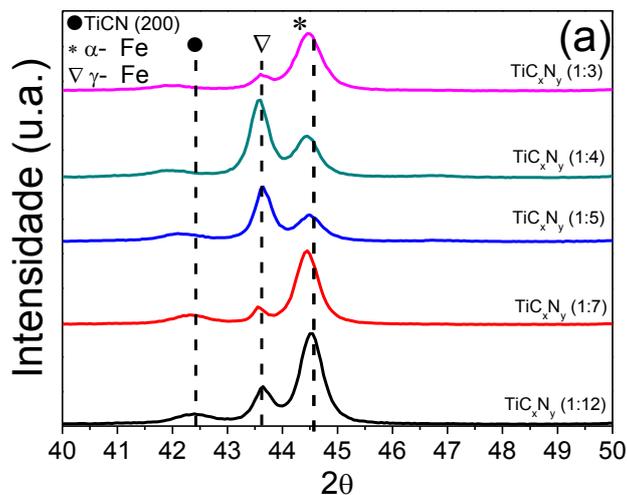


Figura 23. Difratoograma amostras e TiC_xN_y obtidas com variação de CH_4 e N_2 .

As figuras 24(a) e 24(b) apresentam os difratogramas entre os ângulos $2\theta \sim 40^\circ$ e 50° e $2\theta \sim 56^\circ$ e 68° respectivamente, para as amostras de TiC_xN_y produzidas neste trabalho. Nestes intervalos 2θ obteve-se a difração dos picos correspondentes aos planos (200) e (220) por conseguinte, para os filmes de carbonitreto de titânio, os picos de difração nas posições $2\theta \sim 43,7^\circ$ e $44,5^\circ$ correspondentes ao plano (111) de difração da fase γ -Fe do aço austenítico AISI 304 [66], e o plano (110) da α -Fe [67] proveniente da formação da microestrutura martensítica. O pico $2\theta \sim 61,7^\circ$ representado em 24(b) também faz parte da estrutura do α -Fe.



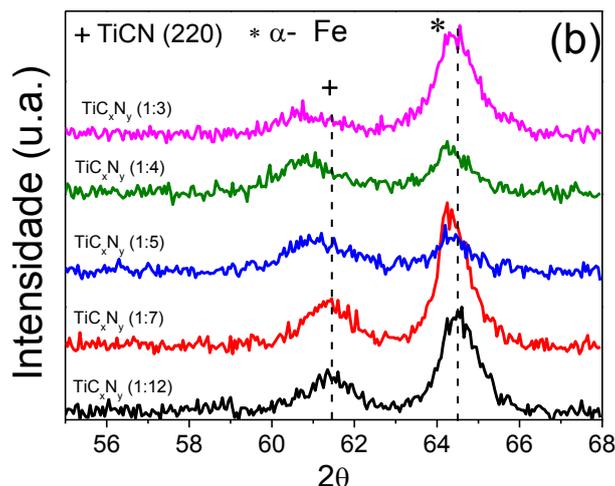


Figura 24. Variação do perfil dos picos de difração nos ângulos $2\theta \sim 43,7^\circ$ e $44,5^\circ$ -25(a) e $2\theta \sim 61,7^\circ$ - 25(b) correspondente a microestrutura do substrato AISI 304 utilizado.

A formação da microestrutura martensítica pode ter ocorrido superficialmente, devido ao processo de polimento das amostras, o qual exige deformações plásticas do material. Observa-se ainda que o perfil e intensidade dos picos de difração correspondentes às estruturas austenítica e martensítica do substrato mudam em relação a cada amostra. Isso pode ter ocorrido devido à quantidade da fase formada durante cada processo de polimento [68]. Este tipo de alteração microestrutural proveniente do processo metalográfico também foi encontrado em [61], o qual teve uma preparação do substrato antes de receber o filme semelhante ao desenvolvido neste trabalho.

A formação de martensita ainda que em níveis superficiais, pode influenciar as propriedades mecânicas finais do sistema conjuntivo (AISI304/ Ti/ TiC_xN_y) aqui estudados, uma vez que ela possui características distintas da fase austenítica, como comportamento de materiais quebradiços (alta dureza) [52; 68].

4.3.1 Quantificação das fases TiC e TiN pela Lei de Vegard

O carbonitreto de titânio pode ser designado como uma solução sólida das fases TiN e TiC [34; 40; 41; 65] pois os picos de difração das duas fases posicionam-se em ângulos 2θ muito próximos sendo difícil distingui-los por refinamento Rietveld, ou em análises de difração de raios X com refinamento

analítico [17; 40]. Na figura 25, pode-se visualizar este efeito. Os ângulos 2θ correspondentes as duas fases (TiN e TiC) podem ser inclusos na gaussiana dos picos de difração correspondente aos planos (111) e (200) da amostra $TiC_xN_y(1:3)$.

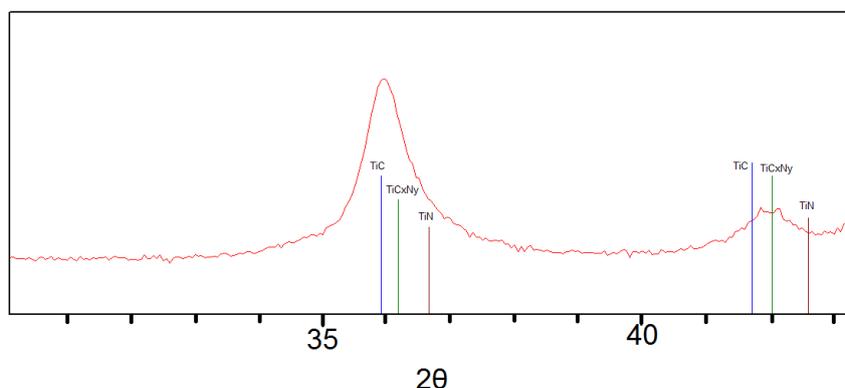


Figura 25. Indexação do pico correspondente ao plano (111) para as duas fases presentes nos filmes de TiC_xN_y .

Para as cinco amostras produzidas, o posicionamento dos picos de difração correspondentes a estrutura TiC_xN_y também podem estar inclusos os picos de difração das fases TiC e TiN de acordo com as cartas JCPDS 38-1420 [43] para o nitreto de titânio e a carta JCPDS 32-1383 [44] para o TiC. Com base nas fichas cristalográficas, as duas fases possuem estrutura CFC e grupo espacial $fm-3m$. A quantificação das fases envolvidas pela Lei de Vegard dos filmes finos de TiC_xN_y produzidos em função do parâmetro a da célula unitária estão exibidos na figura 26.

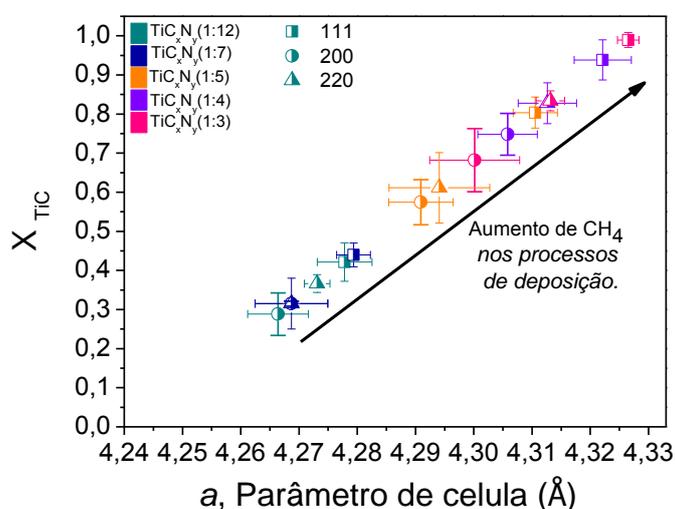


Figura 26. Estimativa das fases para os filmes TiC_xN_y com base na Lei de Vegard vs parâmetro de célula.

A figura 26 apresenta o aumento da concentração de carbono, que proporciona a elevação da formação da fase TiC e, conseqüentemente, aumenta o parâmetro de célula a em todos os planos de difração. Isto sugere a formação de um material isotrópico, com os átomos de carbono posicionados nos interstícios da célula de forma aleatória, pois a expansão ocorre em todos os planos de difração.

Para o plano (111) observa-se que o parâmetro a para as células unitárias, correspondentes aos filmes TiC_xN_y (1:4) e TiC_xN_y (1:3), resulta em um parâmetro a muito próximo ao da fase TiC (44). Conseqüentemente na obtenção de uma maior concentração da fase TiC, superior a 0,9. Estes resultados estão sendo influenciados pela expansão da célula unitária devido à tensão residual (ver Figura 32) inclusa nos filmes, chamado efeito de Pearson [69]. A sugestão da composição das fases nestes resultados estão sob influência de outro fator (tensão residual), uma vez que para os demais planos (200) e (220) isto pode ocorrer, mas com menor influência, pois apresentam valores de concentração da fase TiC menores.

Segundo as cartas cristalográficas, o TiN possui um parâmetro de célula de 4,2417 Å e o carbeto de titânio possui um parâmetro de célula de 4,3174 Å sendo assim, o carbonitreto de titânio deve ter um parâmetro de célula intermediário as fases envolvidas. A Lei de Vegard é uma estimativa da composição das fases e pode estar sob influência de outros fatores como a tensão residual. Para estimar a concentração de cada elemento presente no material é necessária a utilização de técnicas analíticas como Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) [42].

A estrutura cristalina da amostra comparativa de TiN também possui organização celular CFC com parâmetro de célula $a \sim 4,25\text{Å} (\pm 0,04)$ o que demonstra um leve distorção celular devido ao estresse intrínseco do filme adquirido no processo de deposição. Porém, seu parâmetro de célula a possui um valor inferior à amostra TiC_xN_y (1:12), a qual possui menor concentração de carbono na estrutura, o que demonstra que o volume de célula aumenta com a adição de C na estrutura.

Através da estimativa quantificada de fases envolvidas nos filmes de TiC_xN_y calculadas utilizando a Equação 2, realizou-se uma estimativa da composição estequiométrica dos filmes. Com base nos resultados da lei de Vegard. As estimativas estequiométricas para as filmes de TiC_xN_y calculadas

estão dispostas na tabela 9. Observa-se o aumento do conteúdo de carbono na estrutura com o aumento da fase TiC decorrente do acréscimo de CH₄ nos processos de deposição.

| Quantificação estequiométrica dos filmes TiC_xN_y | | | |
|--|--------------------|-----------------|---------------------------------------|
| Amostra | Fase X- TiC | Desvio ± | Composição estequiométrica |
| TiC _x N _y (1:12) | 0,3587 | 0,0335 | TiC _{0,36} N _{0,64} |
| TiC _x N _y (1:7) | 0,3565 | 0,0359 | TiC _{0,35} N _{0,65} |
| TiC _x N _y (1:5) | 0,6631 | 0,0614 | TiC _{0,66} N _{0,34} |
| TiC _x N _y (1:4) | 0,8324 | 0,0434 | TiC _{0,83} N _{0,17} |
| TiC _x N _y (1:3) | 0,8321 | 0,0747 | TiC _{0,83} N _{0,17} |

Tabela 9. Quantificação Estequiométrica dos filmes de carbonitreto de titânio com base na Lei de Vegard.

4.3.2 Intensidade dos picos de difração e crescimento dos filmes TiC_xN_y

A razão entre as intensidades dos picos de difração para as amostras de TiC_xN_y estão representados na figura 27. Para as razões I₁₁₁/I₂₀₀ e I₁₁₁/I₂₂₀ ocorre o favorecimento do crescimento dos filmes na direção do plano (111) a partir da razão CH₄/N₂ (1:5) utilizada no processo de deposição. Sugerindo que o aumento da concentração de carbono nos processos de deposição favorece o crescimento do filme na direção (111).

A literatura observa que o crescimento dos filmes na direção do plano cristalino (111) torna-se menos dominante com o aumento de carbono na estrutura devido à perda da energia e mobilidade dos adátomos na superfície do substrato [34; 70]. Yang e colaboradores remarcam que os planos de difração (200) e (222) podem começar a ser favorecidos no crescimento a partir de uma determinada concentração de carbono [46].

De acordo com a teoria proposta por Zhao et.al., o favorecimento do crescimento na direção (111) está relacionado com a baixa energia de formação em relação a S₂₀₀ (energia de superfície) do plano (200). O aumento

na concentração de carbono diminui a mobilidade dos adátomos na superfície, favorecendo a diminuição de U_{111} (energia de deformação para o plano 111). Este plano também é favorecido quando a tensão de polarização é baixa como utilizada neste trabalho. As I_{200}/I_{220} diminuíram em função do teor de carbono. [45; 69]. A amostra de TiN utilizada como comparativa para estudo do efeito de carbono na estrutura de filmes TiC_xN_y também possui crescimento preferencial nas direções dos planos (111) e (200). O que corrobora com a afirmação de que o plano (111) é favorecido no crescimento dos filmes de carbonitreto de titânio devido à baixa energia de superfície na direção (200) (S_{200}) provocada pela baixa mobilidade dos adátomos.

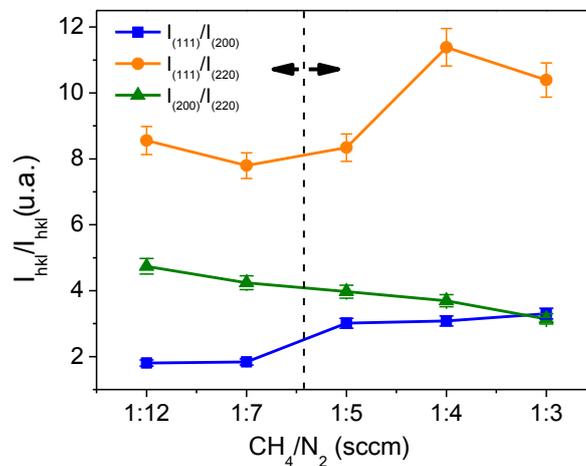


Figura 27. Intensidade dos picos para os planos (111), (200) e (220) em função da CH_4/N_2 (sccm) utilizada nas deposições.

4.4 Propriedades mecânicas e tribológicas dos filmes TiC_xN_y

4.4.1 Análise topográfica

Os resultados de análise topográfica segundo os parâmetros de rugosidade R_a e R_q das amostras de carbonitreto de titânio estão representados na figura 28. A rugosidade tende a diminuir com o aumento da concentração de carbono na estrutura. Os valores de R_a e R_q encontrados estão entre 0,05 e 0,02 μm para todos os filmes, exceto para o filme TiC_xN_y (1:7) onde apresenta uma rugosidade superior em relação aos outros filmes. A rugosidade para o TiC_xN_y (1:7) pode ter sido influenciada pela deposição de microgotículas características de processos por arco catódico na superfície do

filme que geram uma elevação topográfica no filme contribuindo negativamente com as propriedades mecânicas e microestruturais dos filmes [5; 27; 33]. A amostra TiN de [61] possui uma rugosidade com valores entre os encontrados para os filmes de TiC_xN_y - Ra 0,03124 μm ($\pm 0,00258$) e Rq de 0,0383 μm ($\pm 0,00309$).

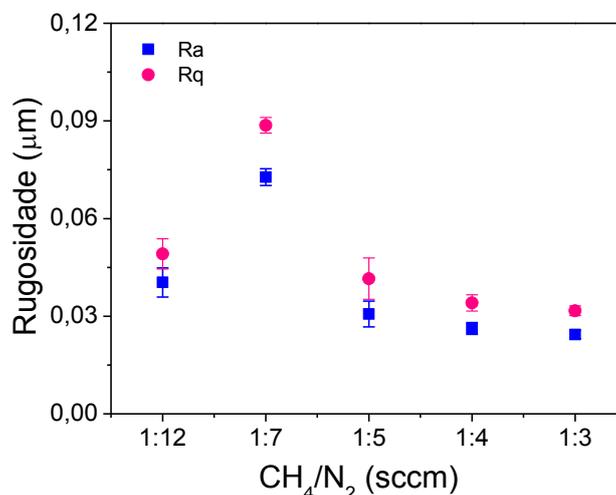


Figura 28. Rugosidade para os filmes de TiC_xN_y em função da razão CH_4/N_2 (sccm) usadas nos processos de deposição.

4.4.2 Resistência ao desgaste por deslizamento unidirecional

As propriedades tribológicas são características importantes para os filmes com fins decorativos porque fornecem informações da resistência e integridade dos filmes. O teste de deslizamento unidirecional é um teste utilizado para quantificar as forças de adesão entre filme (filme e intercamada) e substrato. Os resultados obtidos para o scratch (figura 29) demonstram que a carga crítica para o início do processo de deformação plástica (Lc_1) e a carga crítica necessária para o processo de delaminação (Lc_2) aumentam na medida em que aumenta o teor de carbono na estrutura dos filmes. Para a amostra $TiC_xN_y(1:7)$ observa-se que a carga crítica para o início do processo de delaminação é inferior a amostra anterior ($TiC_xN_y(1:12)$) com menor teor de carbono. Esse resultado pode estar sendo influenciado pela rugosidade da amostra, uma vez que ela apresenta a maior rugosidade dentre todos os filmes produzidos (figura 28) [71].

As amostras $TiC_xN_y(1:5)$ e $TiC_xN_y(1:4)$ apresentam Lc_1 inferiores em comparação as demais amostras, cujos resultados podem estar sendo

influenciados pela ductilidade da intercamada de Ti. Materiais dúcteis tendem a exigir menor carga para iniciar o processo de deformação plástica.

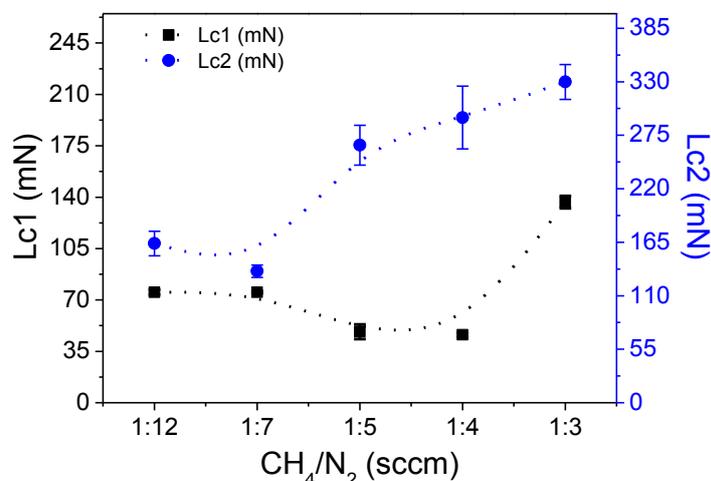


Figura 29. Lc1 e Lc2 vs CH₄/N₂ (sccm) utilizadas nos processos de deposição.

A amostra de TiN de [61], apresentou através das mesmas condições de teste, Lc1= 14,99 mN (± 0,66) e uma carga crítica para início da delaminação (Lc2) igual a 215,576mN (± 44,60), comprovando que a adição de carbono na estrutura dos filmes, melhora a resistência ao riscamento (Lc1), e a partir da razão CH₄/N₂ (1:5) utilizada no processo de deposição, a adição de carbono aprimora as características adesivas dos filmes de TiC_xN_y.

A figura 30 demonstra o mecanismo de falha para as amostras produzidas. Para as amostras TiC_xN_y (1:12) e TiC_xN_y (1:7) os modos de falhas apresentados são uma mistura de *fragmentação lateral* e *fragmentação*. Estes tipos de falhas estão associados a filmes com tensão residual do tipo compressiva (ver Figura 32) e características mescladas entre dúctil-quebradiço. Este tipo de falha é o resultado da tensão compressiva gerada à frente da ponta de teste em movimento, onde as fraturas ocorrem em regiões de alta tensão do filme [72; 73]. Para as amostras TiC_xN_y (1:4) e TiC_xN_y (1:3) o modo de falha do tipo *encurvamento* é mais representativo. Este modo de falha é mais esperado em filmes com características dúcteis [60]. As trilhas do filme de nitreto de titânio apresentaram comportamento de falhas do tipo *fragmentação* e acentuado modo de *fragmentação lateral*, iguais ao ilustrado nas duas primeiras trilhas da figura 30, o que sugere um material com características quebradiças.

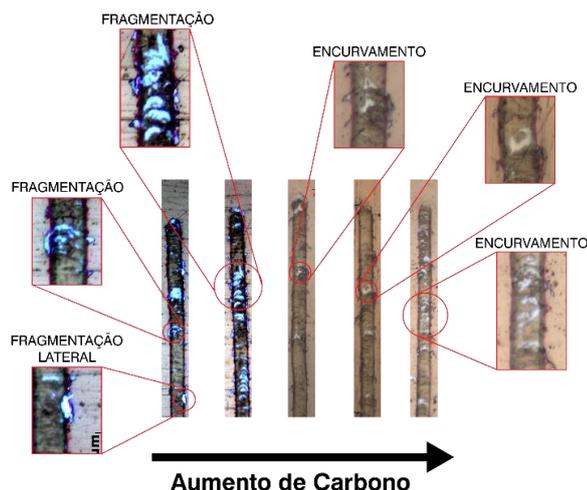


Figura 30. Modo de falha para os filmes de TiC_xN_y com diferentes concentrações de carbono.

4.4.3 Coeficiente de atrito

O coeficiente de atrito (COF) para todas as amostras produzidas neste trabalho estão representados na figura 31. Os valores obtidos para COF encontram-se dentro dos resultados encontrados na literatura para os sistemas TiN e TiC produzidos por *sputtering* contra aço e alumina em temperatura ambiente [7; 21]. Observa-se que o COF aumenta à medida que aumenta teor de carbono nos filmes de TiC_xN_y esse aumento do coeficiente de atrito pode estar influenciado pelo aumento da força lateral durante os ensaios. Como os filmes se tornam mais resistentes ao risco com o aumento do conteúdo de carbono na estrutura, a ponta precisa vencer maior força lateral para se mover, ocasionando assim o aumento do COF. O COF é calculado pelo equipamento entre a razão da força normal aplicada no scratch teste e a força lateral.

Para o filme de TiN obtive-se um $COF=0,14 (\pm 0,01)$. Os valores comprovam que a adição de carbono na estrutura dos filmes promoveu o aumento do coeficiente de atrito e da exigência (força lateral) para a ponta deslizar sobre a amostra.

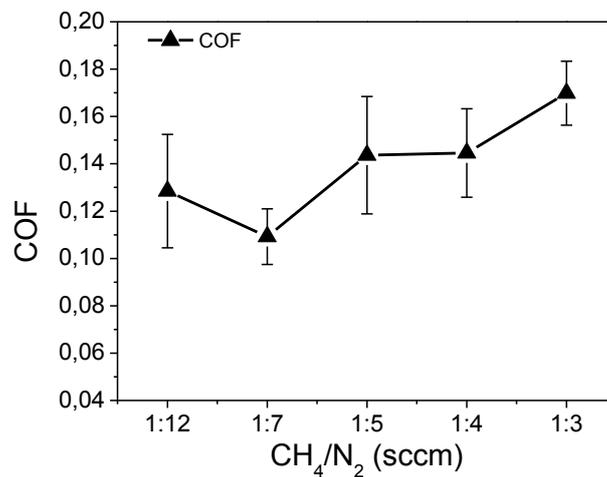


Figura 31. COF e força de contato vs CH₄/N₂ (sccm) utilizadas nos processos de deposição.

4.4.4 Tensão residual mecânica

A tensão residual para os filmes de TiC_xN_y foram estimadas com base na equação 1, calculou-se as tensões residuais para os planos (111), (200) e (220). Os resultados estão dispostos na figura 32, observar-se que para todos os planos difratados as razões CH₄/N₂ (sccm) 1:12 e 1:7 utilizadas no processo de deposição possuem tensão residual do tipo **compressiva**. A partir da CH₄/N₂ (sccm) 1:5 inicia a mudança da tensão residual para do tipo de **tração**; principalmente para o plano 111 de difração, o qual possui maior intensidade difratada (Figura 27). Para as duas amostras com maior conteúdo de carbono na estrutura, em todos os planos difratados a tensão residual encontrada é do tipo **tração**.

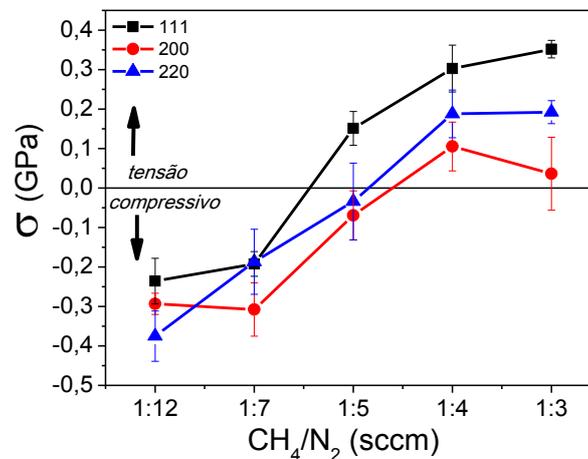


Figura 32. Tensão residual mecânica em função da CH₄/N₂ (sccm) utilizadas nos processos de deposição.

Isso pode ser explicado através dos coeficientes de expansão térmica (CTE) apresentados na Tabela 10. Observa-se dentre os coeficientes de Poisson e CTE para as fases envolvidas nos filmes, o carbeto de titânio é a fase que possui o menor CTE e Poisson (ν) em relação ao substrato. O aumento da formação da fase TiC (Figura 26) amplia a diferença do gradiente de expansão por temperatura do sistema TiC_xN_y / Ti/ AISI304. Ocasionalmente ocasionando uma menor variação espacial do filme em relação ao substrato e intercamada.

A alteração nas propriedades térmicas do sistema devido a incorporação de C na estrutura do TiC_xN_y aumenta a tensão residual, tornando-a uma tensão residual do tipo de **tração**. A variação espacial do filme com maior concentração de C na estrutura, em relação a intercamada e o aço é menor do que a variação espacial do filmes com menor teor de carbono.

| CTE e Coeficiente de Poisson para TiC_xN_y/ Ti/ AISI304 | | | | |
|---|------------|------------|-----------|----------------|
| | TiN | TiC | Ti | AISI304 |
| CTE (10⁻⁶/ C^o-1) | 9,4 | 7 | 9,0 | 13 |
| ν (u.a.) | 0,25 | 0,19 | 0,3 | 0,30 |

Tabela 10. CTE e Coeficiente de Poisson para TiC_xN_y / Ti/ AISI304 [7; 36; 74].

O filme de nitreto de titânio apresentou resultados de tensão residual do tipo *compressivo* para os planos (111), (200), (220); porém para o plano (311) apresentou $\sigma = 2,34$ (GPa), o que remete a uma tensão residual do tipo de *tração*. Esta amostra apresenta uma variação do parâmetro **a** elevada em relação aos seus planos de difração, sugerindo uma estrutura anisotrópica. Para tal plano (311), pode ter ocorrido um concentração de maior energia no processo de formação do filme, o que desencadeou uma tensão residual do tipo de tração.

Os planos (111), (200) e (220) da amostra de TiN e seus resultados de tensão residual do tipo compressivo, seguem a tendência mostrada na Figura 32 para os filmes de TiC_xN_y , com menores concentrações de C possuem uma tensão residual do tipo compressivo.

4.4.5 Dureza e módulo de elasticidade

Os resultados de nanodureza para os filmes de carbonitreto de titânio produzidos estão dispostos na figura 33. Os valores obtidos foram coletados com o ensaio ocorrendo a 30, 50 e 100 nm de profundidade com o intuito de evitar a influência do substrato e com 20 repetições de ensaio [7; 70]. Observando os resultados a 30 nm de profundidade nota-se o decaimento da dureza em função do aumento do conteúdo de carbono nos filmes. Comprovado pela dureza obtida nas mesmas condições experimentais para amostra sem conteúdo de carbono na estrutura (TiN) [61], a qual apresentou uma dureza de 14,63 GPa ($\pm 0,94$), sendo a dureza superior dentre as amostras estudadas nesta profundidade (30 nm).

Analisando os resultados de dureza obtidos a 50 e 100 nanômetros de profundidade, evidencia-se uma alteração dos dados, sendo os resultados coletados a 50 nm uma inclinação oposta aos resultados de 30 nm. Já a 100 nm de profundidade, os resultados apresentam alterações com uma tendência aleatória. Estes resultados podem ser explicados através das suas profundidades de indentação, uma vez que, quanto mais profunda for a coleta de dados, maior será a influência da intercamada e do substrato nos resultados. Pode-se então classificar que os resultados a 30 nm de profundidade são uma resposta ao ensaio de indentação instrumentada exclusivamente do filme de carbonitreto de titânio. Para profundidades maiores a avaliação está produzindo resultados que se referem ao sistema (TiC_xN_y/ Ti/ AISI304).

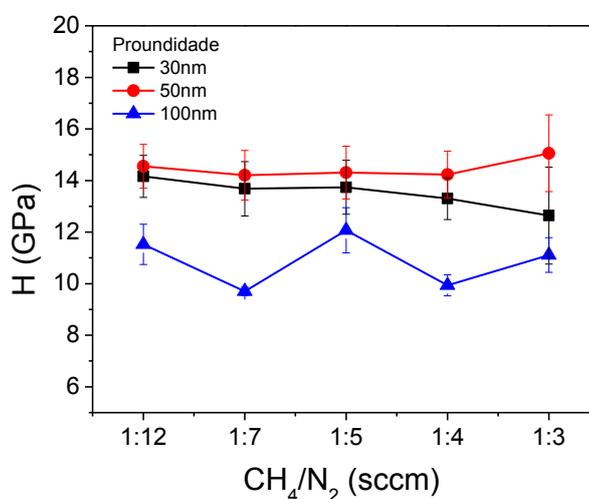


Figura 33. Dureza para os filmes de TiC_xN_y obtidas em diferentes profundidades.

Os valores obtidos para dureza são inferiores aos obtidos na literatura com filmes produzidos em maiores temperaturas e diferentes técnicas [69]; mas os resultados deste trabalho demonstram-se satisfatórios, uma vez que as intenções decorativas não são consideradas regimes de uso agressivo. A baixa dureza era esperada, haja vista os resultados de difração de raios X (Figura 23) os quais não apresentam orientação preferencial na estrutura dos filmes. Altas durezas estão associadas com altas temperaturas de deposição e alta organização de empacotamento na estruturação do filme. Em outros trabalhos publicados, assim como neste trabalho, ocorre a diminuição da dureza com o aumento de carbono na estrutura do filme devido à inclusão de defeitos na estrutura do filme com o acréscimo de carbono [20; 75].

Para os filmes de carbonitreto de titânio produzidos neste trabalho os resultados de módulo de elasticidade foram calculados através do método descrito por Oliver e Pharr [54], utilizando a Equação 6. Estimativa do módulo elástico., e $\nu=0,18$ conforme literatura [71]. O módulo de elasticidade não teve variação significativa com o aumento do conteúdo de CH_4 nos processos de deposição (figura 34). Os resultados encontram-se dentro do erro experimental para as diferentes profundidades de indentação.

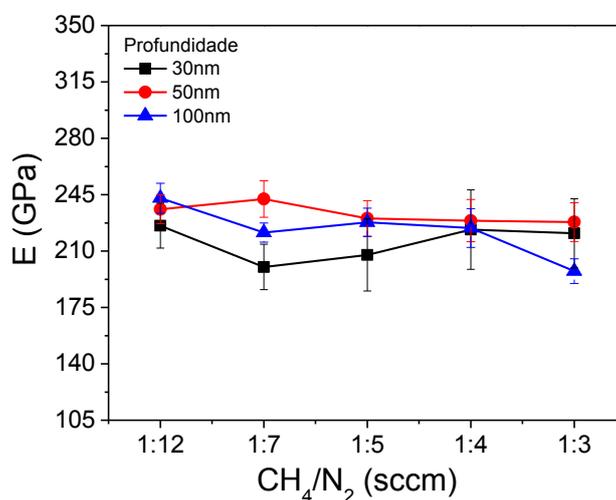


Figura 34. Módulo elástico obtido em diferentes profundidades em função CH_4/N_2 (sccm) utilizadas nos processos de deposição.

Posterior ao trabalho de Lain, foi realizado um estudo de módulo de elasticidade através dos resultados de indentação instrumentada da amostra 9 produzida em [61] a 150°C , onde se obteve um valor de $E=276,2\text{ GPa} (\pm 26,7)$.

Relacionando os resultados de módulo de Young obtidos para os filmes de carbonitreto de titânio e do TiN comparativo, ocorre a diminuição de E com a adição de carbono, esta tendência está de acordo com a literatura [20].

A razão H/E e a proporção entre os resultados de dureza e módulo de elasticidade efetivo (E^*) (H^3/E^{*2}), sendo E^* calculado com base na equação 10 [76] e $\nu = 0,18$, são utilizados como resultados proporcionais da resistência de materiais as deformações elástica e plástica respectivamente frente a ensaios de indentação instrumentada [76]. Materiais que possuem altos valores de razões H/E e H^3/E^{*2} geralmente possuem boas características quanto aos regimes plástico e elástico de deformação (suportam altas cargas para iniciar as trincas e deformar elasticamente) e também quanto a sua tenacidade. A qual é definida como a capacidade que o material possui de absorver energia antes de fraturar ou de iniciar as trincas [52; 76].

$$E^* = \left(\frac{E}{1-\nu^2} \right) \quad (10)$$

Equação 10. Cálculo para Módulo de Elasticidade efetivo.

Sendo:

E^* = Módulo de Young efetivo.

E= Módulo de Young.

ν = Coeficiente de Poisson do TiC_xN_y .

Os resultados desta proporção H/E e H^3/E^{*2} para os filmes de carbonitreto de titânio nas diferentes profundidades estudadas estão representados nas figuras 35 a e b. Nota-se que as H/E e H^3/E^{*2} para os resultados de 30 e 50 nm de profundidade apresentam valores semelhantes e dentro do erro experimental para todas as diferentes concentrações de CH_4 utilizadas nos processos de deposição. A 100 nm de profundidade os resultados de H/E e H^3/E^{*2} são inferiores aos encontrados nas menores profundidades indentação, apresentando uma tendência aleatória.

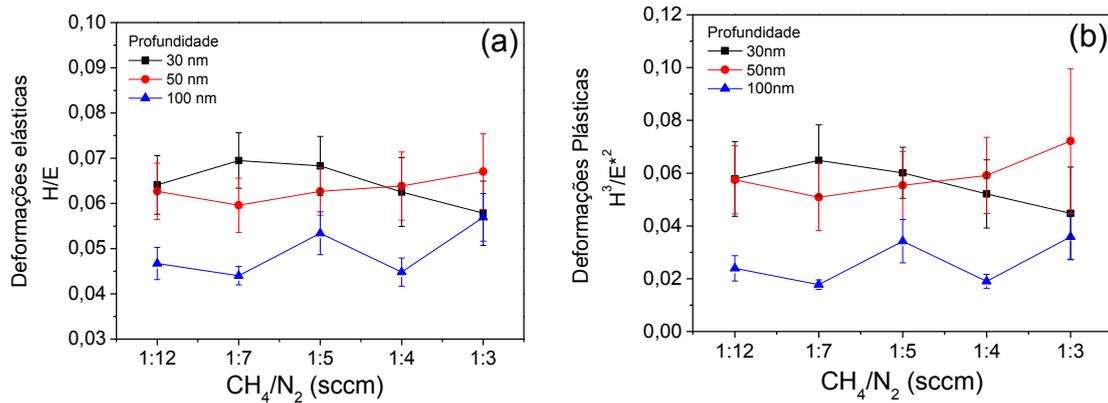


Figura 35. 35a- Razão H/E em função de CH₄/ N₂ utilizadas nos processos de deposição; **35b-** Razão H³/E² em função de CH₄/ N₂ utilizadas nos processos de deposição.

Os resultados de resistência às deformações plásticas e elásticas para os testes de indentação instrumentada nas profundidades de 30, 50 e 100 nm de ensaio demonstram que, para as profundidades menores (30 e 50 nm) os resultados são uma resposta do revestimento. A 100 nm são uma resposta do sistema TiC_xN_y/ Ti/ AISI304, o qual apresenta influência do substrato, conforme ilustrado na figura 36.

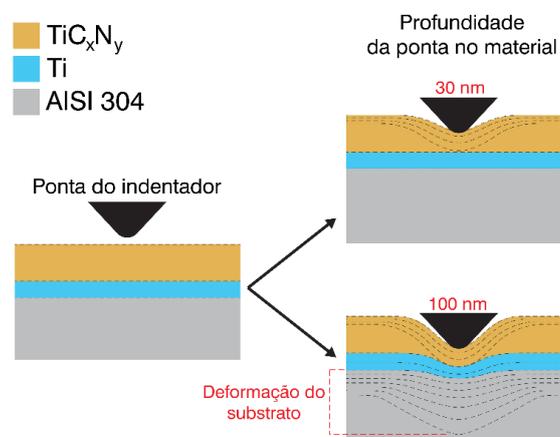


Figura 36. Ilustração profundidade de indentação e influência do sistema nos resultados.

4.5 Propriedades colorimétricas dos filmes de TiC_xN_y

O aspecto macroscópico das amostras de TiC_xN_y estão dispostos na figura 37. Observa-se que as amostras possuem um gradiente de cor que varia do tom amarelo-ouro claro para o bronze claro à medida que o teor de carbono aumenta na composição dos filmes. A mudança mais perceptível a olho nu

encontra-se na amostra $TiC_xN_y(1:5)$. A partir desta amostra as tonalidades de bronze são mais perceptíveis [2; 4; 18].

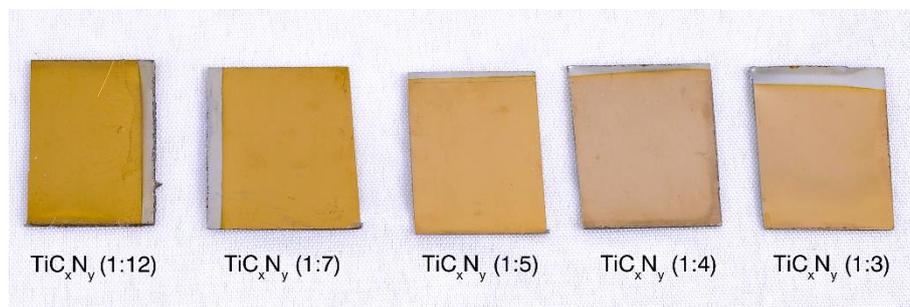


Figura 37. Visualização macroscópica da variação de cor dos filmes de TiC_xN_y com diferentes concentrações de carbono.

A coloração observada em filmes finos é o resultado de um conjunto de fatores: espessura dos filmes, intercamada depositada, substrato, tipo e ângulo de incidência da luz. Estes influenciam no índice de refração e no ângulo de reflexão e ainda nos comprimentos de onda absorvidos e refletidos e, por conseguinte na cor observada [13; 18]. As amostras produzidas neste trabalho possuem em sua coloração uma alta refletividade (brilho) decorrente da fina espessura do filme, uma intercamada (Ti) e substrato com coloração cinza metálico. Esses componentes abaixo dos filmes juntamente com as ligações Ti-Ti do filme produzem uma alta refletividade, aumentando os comprimentos de onda refletidos e com isso clareando a cor dos filmes. O efeito das ligações Ti-Ti na coloração e propriedades dos filmes será abordado de forma mais intensa nos resultados a seguir nesta seção.

Os resultados da análise colorimétrica por espectrofotometria de acordo com o sistema de coordenadas espaciais da *CIE* para os filmes de carbonitreto de titânio estão dispostos nas figuras 38, onde em **38(a)** está representada a variação de cor para o parâmetro a^* que diz respeito ao vermelho e também estão dispostos os resultados para o parâmetro $+b^*$ o qual refere-se as colorações amarelas. O parâmetro da luminosidade encontrado nas amostras L^* (0= branco; 100= preto) está disposto na figura **38(b)**.

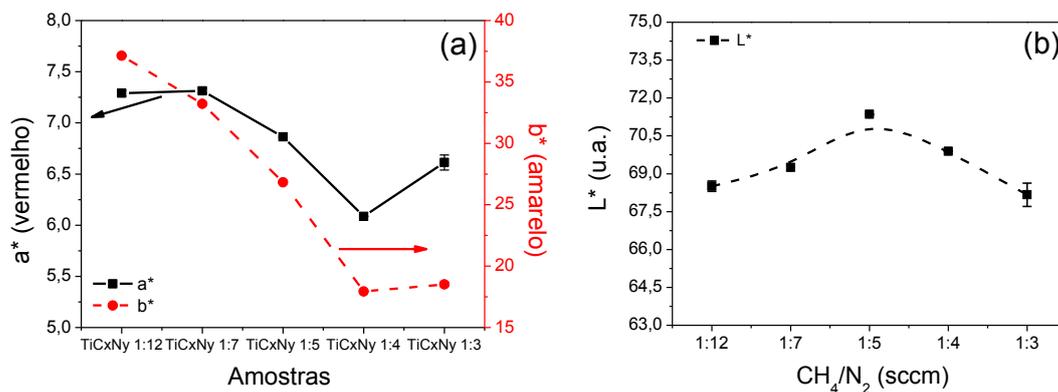


Figura 38. Variação da cor de acordo com os parâmetros a*, b*(Fig.38a) e L* (Fig. 38b) pelo método CIELab em função da razão CH₄/N₂ (sccm) utilizado nas deposições.

Observa-se que a variação da coloração para o parâmetro a* o qual corresponde nestes resultados as cores vermelhas possui uma menor variação em relação ao parâmetro b* (colorações amarelas), porém todos, a* e b*, tendem a diminuir em função do acréscimo de CH₄ no processo de deposição. A luminosidade das amostras, L* apresentou leve variação possuindo uma máxima intensidade para a amostra TiC_xN_y(1:5). Esse aumento expressivo pode estar relacionado com a espessura do filme (Vide Figura 20), uma vez que esta amostra contém o filme de TiC_xN_y mais espesso dentre todas, conseqüentemente mais ligações Ti-Ti que colaboram com a reflexão de ondas devido ao caráter metálico da ligação.

O efeito das ligações Ti-Ti sobre a observação das cores nos filmes de carbonitreto de titânio pode ser explicado pela teoria de clássica de Drude, onde ele assume que os elétrons de cada átomo em sua banda de valência possuem um comportamento semelhante ao de um gás [25; 77]. Esses elétrons absorvem a energia de radiação proveniente da iluminação e reemitem a energia em forma de fótons.

As ligações Ti-Ti possuem caráter metálico com uma quantidade superior de elétrons livres do que as ligações Ti-C e Ti-N também presentes nos filmes TiC_xN_y. As ligações Ti-C e Ti-N possuem caráter covalente e atribuem aos filmes características cerâmicas. A razão entre estes três tipos de ligações possíveis em filmes de carbonitreto de titânio podem ser controladas através da concentração dos elementos no processo de deposição e são parcialmente responsáveis pelas características dos filmes. Uma vez, que

filmes com mais concentração de Ti-Ti possuem caráter metálico, já teores maiores de TiN e TiC poderá atribuir ao filmes características cerâmicas [4; 25; 32; 77].

Os resultados da razão entre Ti/CN disponibilizados pela técnica de GD-OES (Veja Figura 17) demonstram que o acréscimo de carbono no processo de deposição diminui a concentração de Ti nos filmes e conseqüentemente as ligações Ti-Ti, porém a luminosidade das amostras é sustentada devido a espessuras dos filmes, o qual transpassa radiação até a intercamada e substrato (metálico).

O decréscimo de Ti (Figura 17) e o aumento de carbono na estrutura corroboram com a variação da coloração, uma vez que filmes de nitreto de titânio possuem coloração amarelo-ouro em diferentes tonalidades, já filmes de TiC possuem variação de cor em tons de cinza, as tonalidades irão ser determinadas pela concentração dos elementos presentes. O aumento da concentração de CH₄ nos processos de deposição favoreceram a formação das ligações Ti-C e conseqüentemente a percepção da coloração bronze proveniente da mescla entre dourado do nitreto de titânio e cinza do TiC [11; 18].

Um estudo colorimétrico com a amostra de TiN utilizada como amostra comparativa, foi realizado posteriormente ao trabalho de Lain [61]. As análises de colorimetria desta amostra revelaram padrões $a^* = 3,34$, $b^* = 31,61$ e $L^* = 73,88$ o que demonstra concentrações para as tonalidades vermelhas inferiores ao filmes de TiC_xN_y em a^* . O padrão b^* , relacionado com tonalidades amarelas, ficou superior aos filmes de carbonitreto de titânio com razões CH₄/N₂ superiores a 1:7 (sccm) usadas nos processos de deposição. Para o padrão de luminosidade (L^*), o filme de TiN é o que aparenta maior luminosidade dentre os filmes TiN e TiC_xN_y. Estes resultados comparativos vão de acordo com a literatura em que afirma que o acréscimo de carbono escurece o filme, diminuindo a luminosidade L^* e tornando as tonalidades vermelhas mais evidentes b^* [11].

Os resultados de cromaticidade (C_{ab}^*) e tom (h_{ab}^*) em função do teor de metano usado nos processos de deposição estão dispostos nas figuras 39. Os filmes de TiC_xN_y produzidos neste trabalho tendem a diminuir sua cromaticidade à medida que o carbono é acrescido em sua estrutura, tornando-

os filmes com colorações mais opacas. Esse resultado é decorrente do aumento do caráter cerâmico do filme devido à perda de elétrons livres (caráter metálico) segundo a Teoria de Drude [25; 77].

A matriz de coloração (tom) dos filmes de carbonitreto de titânio muda com o aumento de carbono na estrutura. Uma vez que a cor muda, sua posição no plano cartesiano é alterada, decorrente da transformação de amarelo-ouro claro para bronze claro.

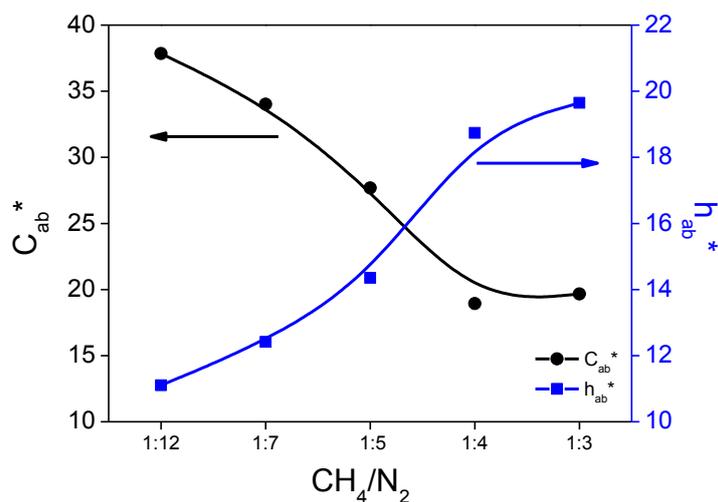


Figura 39. Variação da cromaticidade e tonalidade dos filmes de TiC_xN_y em função da razão CH₄/N₂ (sccm) utilizada nos processos de deposição.

A variação das coordenadas a* e b* para os filmes finos de TiC_xN_y dentro do sistema espacial de coloração proposto pela CIE estão representados em modo 2D na figura 40 respectivamente. Realizando um comparativo, foram adicionados as coordenadas das cores obtidas para o TiN usado como amostra comparativa neste trabalho e uma amostra de ouro.

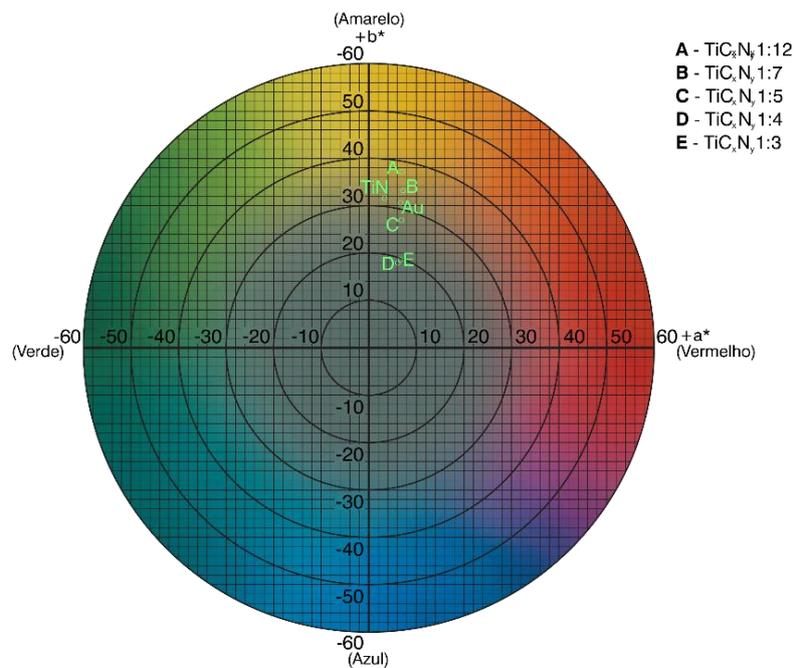


Figura 40. Representação da variação de cor dos filmes TiC_xN_y em comparação a uma amostras de ouro e o TiN comparativo no sistema espacial CIE Lab.

Com o intuito de quantificar a variação das cores entre as amostras produzidas, foi realizado o cálculo da diferença de cores (Equação 9) [57; 58]. Levando em consideração a variação de cor (ΔE_{ab^*}) entre as amostras:

- $TiC_xN_y(1:12)$ e $TiC_xN_y(1:7)$
- $TiC_xN_y(1:7)$ e $TiC_xN_y(1:5)$
- $TiC_xN_y(1:5)$ e $TiC_xN_y(1:4)$
- $TiC_xN_y(1:4)$ e $TiC_xN_y(1:3)$

Os resultados para ΔE_{ab^*} para os filmes finos de carbeto de titânio estão representados na figura 41 em função da variação da razão CH_4/N_2 utilizados nas deposições.

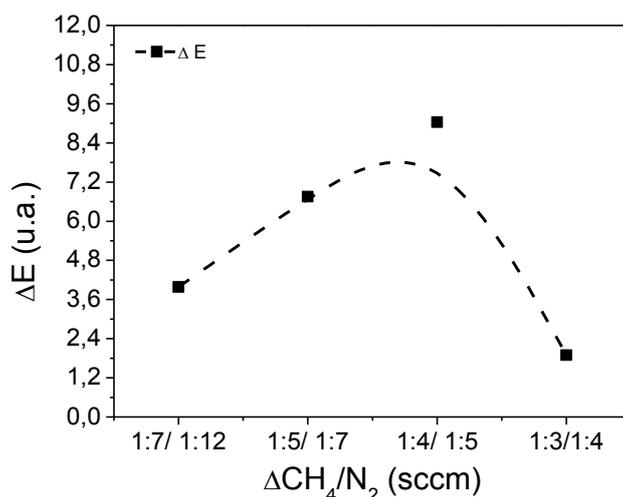


Figura 41. Diferença de cor entre as amostras de TiC_xN_y .

A variação de cor entre as amostras é mais acentuada para as três primeiras séries de experimentos que deram origem as amostras $\text{TiC}_x\text{N}_y(1:12)$, $\text{TiC}_x\text{N}_y(1:7)$, $\text{TiC}_x\text{N}_y(1:5)$ e $\text{TiC}_x\text{N}_y(1:4)$. Sendo que a diferença de cor entre $\text{TiC}_x\text{N}_y(1:5)$ e $\text{TiC}_x\text{N}_y(1:4)$, as quais possuem uma razão de fluxo de gases CH_4/N_2 1:5 e 1:4 (sccm) respectivamente foi a maior. Essa variação de cor pode ser visualizada macroscopicamente (Figura 37), nessas duas amostras ocorre uma acentuada transição do amarelo-ouro para o bronze claro. Já as amostras $\text{TiC}_x\text{N}_y(1:4)$ e $\text{TiC}_x\text{N}_y(1:3)$ possuem a menor variação de cor, o que pode ser também percebido através da visualização a olho nu.

5. Conclusões

Neste trabalho foram depositados filmes de TiC_xN_y em amostras de AISI304 utilizando concentrações variadas de gases CH_4/N_2 e uma intercamada de Ti entre o filme e o substrato. A influência do carbono na estrutura foi avaliada por comparação com uma amostra de AISI304 revestida com filme de TiN, que foi produzido em condições semelhantes e no mesmo equipamento. Em conjunto a variação de gases, foi avaliada a utilização de baixa temperatura ($125^\circ C$) nos processos de revestimento e um equipamento industrial. Obtendo assim informações para futuramente colocar os processos aqui experimentados em prática em uma linha de produção, contendo o máximo de informações tecnológicas e as propriedades do produto posto em circulação no mercado.

As concentrações dos elementos Ti, C e N nos filmes produzidos variaram de acordo com as razões de gases (sccm) estudadas, apresentando filmes com menor concentração de Ti e N aqueles cuja concentração de carbono na estrutura foi a maior. Para os filmes produzidos foi obtida uma escala de cores que vai do amarelo-ouro claro ao bronze claro, sendo a coloração ouro claro predominante para as amostras com menor concentração de C na estrutura dos filmes e o TiN utilizado como comparação. As razões CH_4/N_2 também influenciaram na microestrutura e propriedades dos filmes de TiC_xN_y . Através das micrografias produzidas não foi possível identificar a morfologia dos filmes. No quesito resistência mecânica, as amostras com menor teor de carbono apresentaram dureza superior, sendo o TiN comparativo a que apresentou maior dureza. A resistência ao riscamento dos filmes de carbonitreto de titânio produzidos a partir das razões de CH_4/N_2 1:5 (sccm) apresentou maior resistência, capaz de suportar cargas maiores para iniciar os processos de fratura e deformação dos filmes. Os resultados de H/E e H^3/E^2 a 30 e 50 nm de profundidade são uma resposta do revestimento, com valores dentro do erro experimental para todas as razões de CH_4/N_2 utilizadas nas deposições. A 100 nm os resultados de H/E e H^3/E^2 apresentam influência do sistema $TiC_xN_y/ Ti/ AISI304$. A tensão residual mecânica mostrou-se para todos os planos de difração (estrutura isotrópica) do tipo *compressivo* para amostras produzidas com $CH_4/N_2 \geq 1:7$ (sccm) e do tipo de *tração* para carbonitreto de titânio

produzidos com $\text{CH}_4/\text{N}_2 \leq 1:5$ devido a diferenças de CTE entre filme/intercamada e substrato.

Os resultados obtidos neste trabalho possibilitam a produção de filmes de carbonitreto de titânio para intenções decorativas, em escala industrial à baixa temperatura com uma escala de cores e propriedades; sendo a resistência ao risco e delaminação- (quesito importante em artigos decorativos), elevada com o aumento do conteúdo de C nos filmes.

6. Perspectivas futuras

Realizar análises de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) para comprovar as quantificações estequiométricas realizadas aqui com base na Lei de Vegard.

Realizar um estudo com concentrações superiores de CH_4 nos processos de deposição e analisar o efeito nas propriedades óticas e mecânicas.

Avaliar a produção destes revestimentos em diferentes substratos como cerâmicos, poliméricos e diferentes ligas metálicas para ampliar o campo de aplicação.

7. Anexos

| Lei de Vegard | | | | | | | | | | | |
|----------------------|-----------|--------|-----------|-----------|-----------|--------|-----------|-----------|-----------|--------|-----------|
| | 2θ | a | X_{TIC} | | 2θ | a | X_{TIC} | | 2θ | a | X_{TIC} |
| | 36,4500 | 4,2694 | 0,3227 | | 36,4100 | 4,2739 | 0,3756 | | 36,0060 | 4,3202 | 0,9163 |
| | 36,2900 | 4,2875 | 0,5349 | | 36,3260 | 4,2834 | 0,4870 | | 36,1730 | 4,3009 | 0,6913 |
| Plano 111 | 36,3670 | 4,2788 | 0,4325 | Plano 111 | 36,4210 | 4,2726 | 0,3610 | Plano 111 | 36,0900 | 4,3105 | 0,8028 |
| | 36,4700 | 4,2671 | 0,2963 | | 36,3450 | 4,2813 | 0,4617 | | 36,1310 | 4,3058 | 0,7477 |
| | 36,3000 | 4,2864 | 0,5216 | | 36,3070 | 4,2856 | 0,5122 | | 36,0480 | 4,3154 | 0,8595 |
| Média | | 4,2778 | 0,4216 | Média | | 4,2794 | 0,4395 | Média | | 4,3106 | 0,8035 |
| ± | | 0,0047 | 0,0492 | ± | | 0,0029 | 0,0302 | ± | | 0,0038 | 0,0397 |
| TiCxNy (1:12) | | | | | | | | | | | |
| | 2θ | a | X_{TIC} | | 2θ | a | X_{TIC} | | 2θ | a | X_{TIC} |
| | 42,4090 | 4,2627 | 0,2447 | | 42,3550 | 4,2679 | 0,3052 | | 42,0050 | 4,3018 | 0,7012 |
| | 42,2650 | 4,2765 | 0,4064 | | 42,2160 | 4,2813 | 0,4617 | | 42,1030 | 4,2922 | 0,5897 |
| Plano 200 | 42,3030 | 4,2729 | 0,3636 | Plano 200 | 42,2490 | 4,2781 | 0,4244 | Plano 200 | 42,2260 | 4,2803 | 0,4504 |
| | 42,5400 | 4,2502 | 0,0986 | | 42,3650 | 4,2669 | 0,2940 | | 42,0090 | 4,3014 | 0,6966 |
| | 42,3350 | 4,2698 | 0,3277 | | 42,5480 | 4,2494 | 0,0897 | | 42,2400 | 4,2789 | 0,4346 |
| Média | | 4,2664 | 0,2882 | Média | | 4,2687 | 0,3150 | Média | | 4,2909 | 0,5745 |
| ± | | 0,0052 | 0,0543 | ± | | 0,0062 | 0,0651 | ± | | 0,0055 | 0,0575 |
| TiCxNy (1:5) | | | | | | | | | | | |
| | 2θ | a | X_{TIC} | | 2θ | a | X_{TIC} | | 2θ | a | X_{TIC} |
| | 61,3120 | 4,2763 | 0,4043 | | 42,3550 | 4,2679 | 0,3052 | | 60,9100 | 4,3018 | 0,7017 |
| | 61,3070 | 4,2767 | 0,4080 | | 42,2160 | 4,2813 | 0,4617 | | 61,2110 | 4,2827 | 0,4786 |
| Plano 220 | 61,3730 | 4,2725 | 0,3595 | Plano 220 | 42,2490 | 4,2781 | 0,4244 | Plano 220 | 61,4090 | 4,2703 | 0,3331 |
| | 61,3470 | 4,2741 | 0,3786 | | 42,3650 | 4,2669 | 0,2940 | | 60,9040 | 4,3022 | 0,7062 |
| | 61,4790 | 4,2659 | 0,2819 | | 42,5480 | 4,2494 | 0,0897 | | 60,7290 | 4,3134 | 0,8370 |
| Média | | 4,2731 | 0,3665 | Média | | 4,2687 | 0,3150 | Média | | 4,2941 | 0,6113 |
| ± | | 0,0022 | 0,0229 | ± | | 0,0062 | 0,0651 | ± | | 0,0087 | 0,0903 |

| Lei de Vegard | | | | | | |
|----------------------|--|--|-----------|--------|-----------|--|
| | | | 2θ | a | X_{TTC} | |
| | | | 35,9490 | 4,3268 | 0,9936 | |
| | | | 35,9810 | 4,3231 | 0,9501 | |
| Plano 111 | | | 36,1060 | 4,3087 | 0,7813 | |
| | | | 36,0310 | 4,3173 | 0,8825 | |
| | | | 35,8820 | 4,3347 | 1,0847 | |
| Média | | | | 4,3221 | 0,9384 | |
| \pm | | | | 0,0049 | 0,0512 | |
| | | | | | | |
| | | | 2θ | a | X_{TTC} | |
| | | | 41,9810 | 4,3041 | 0,7286 | |
| | | | 41,9360 | 4,3086 | 0,7801 | |
| Plano 200 | | | 42,0000 | 4,3023 | 0,7069 | |
| | | | 41,8090 | 4,3211 | 0,9259 | |
| | | | 42,0950 | 4,2930 | 0,5987 | |
| Média | | | | 4,3058 | 0,7480 | |
| \pm | | | | 0,0051 | 0,0534 | |
| | | | | | | |
| | | | 2θ | a | X_{TTC} | |
| | | | 60,8540 | 4,3054 | 0,7435 | |
| | | | 60,4710 | 4,3301 | 1,0313 | |
| Plano 220 | | | 60,7600 | 4,3114 | 0,8137 | |
| | | | 60,8010 | 4,3088 | 0,7830 | |
| | | | 60,8220 | 4,3075 | 0,7674 | |
| Média | | | | 4,3126 | 0,8278 | |
| \pm | | | | 0,0050 | 0,0521 | |
| | | | | | | |
| TiCxNy (1:4) | | | | | | |
| | | | 2θ | a | X_{TTC} | |
| | | | 41,8520 | 4,3168 | 0,8764 | |
| | | | 42,1310 | 4,2895 | 0,5579 | |
| Plano 200 | | | 41,8470 | 4,3173 | 0,8822 | |
| | | | 42,1410 | 4,2885 | 0,5465 | |
| | | | 42,1410 | 4,2885 | 0,5465 | |
| Média | | | | 4,3001 | 0,6819 | |
| \pm | | | | 0,0077 | 0,0806 | |
| | | | | | | |
| TiCxNy (1:3) | | | | | | |
| | | | 2θ | a | X_{TTC} | |
| | | | 60,7700 | 4,3108 | 0,8062 | |
| | | | 60,7450 | 4,3124 | 0,8250 | |
| Plano 220 | | | 60,7620 | 4,3113 | 0,8122 | |
| | | | 60,6010 | 4,3217 | 0,9331 | |
| | | | 60,7890 | 4,3096 | 0,7920 | |
| Média | | | | 4,3131 | 0,8337 | |
| \pm | | | | 0,0024 | 0,0254 | |

8. Referências

1. **Gentil, V.** *Corrosão*. Rio de Janeiro : LTC- Livros Técnicos e Científicos S.A., (1996). ISBN 85-216-1055-6.
2. **Reiners, G., Beck, U. and Jehn, H. A.** Decorative optical coatings. *Thin Solid Films*. (1994), Vol. 253, pp. 33-40.
3. **Navinsek, B., Panjan, P. e Milosev, I.** PVD coatings as a environmentally clean alternative to electroplating and electroless process. *Surface and Coatings Technology*. (1999), Vols. 116-119, pp. 476-487.
4. **Jedrzejowski, P., Klemberg- Sapieha, J.E. e Martinu, L.** Optical properties and color of hard quaternary nanocomposite TiC_xNy/SiCN coatings prepared by plasma enhanced chemical vapor deposition. *Surface and Coatings Technology*. (2004), Vols. 188-189, pp. 371-375.
5. **Randhawa, H.** Hard coating for decorative applications. *Surface and Coating Technology*. (1988), Vol. 36, pp. 829-836.
6. **Randhawa, H.** Cathodic Arc Plasma Deposition of TiC and TiC_xN_{1-x}. *Thin Solid Films*. (1987), Vol. 153, pp. 209-218.
7. **Bunshah, R. F.** *Handbook of hard coating: Deposition Technologies, Properties and Applications*. Los Angeles : Noyes Publications, (2001). ISBN 0-8155-1438-7.
8. **Straumal, B., et al.** Masked deposition of decorative coatings on large area glass and plastic sheets. *Thin Solid Films*. (1999), Vol. 351, pp. 204-208.
9. **BBC Research Manufacturing Report.** *Physical Vapour Deposition (PVD): Global Markets*. (2014). MFG015F.
10. **Bergmann, E.** Decorative coatings : history, application requirements, nanocomposite innovations. *Seminário apresentado no MIICS 2010- Mikkeli International Industrial Coating Seminar*. (2010).

11. **Damond, E., Jacquot, P. and Pagny, J.** TiC_xN_{1-x} coatings by using the arc evaporation technique. *Materials Science and Engineering*. (1991), Vol. A140, pp. 838-841.
12. **Somiya, S, et al.** *Handbook of Advanced Ceramics, Processing and their Applications*. San Diego, CA-USA : Elsevier, (2003). Vol. 2.
13. **Panjan, M., et al.** Designing the color of AlTiN hard coating through interference effect. *Surface and Coatings Technology*. (2014), Vol. 254, pp. 65-72.
14. **Jehn, H.A., et al.** Characterization of PVD (TiCr)_{N_x} hard coating. *Surface and Coatings Technology*. (1991), Vol. 50, pp. 45-52.
15. **Chappé, J.M., et al.** TiN- based decorative coating: colour change by addition C and O. *Journal Of Optoelectronics and Advanced Materials*. (2008), Vol. 10, pp. 900-903.
16. **Moura, C., et al.** Study on the thermal stability of Ti(C,O,N). *Plasma Processes and Polymers*. (2009), Vol. 6, pp. S755-S759.
17. **Cunha, L, et al.** Properties changes of Ti(C, O, N) films prepared by PVD: the effect of reactive gases partial pressure. *Journal of optoelectronics and advanced materials*. 2009, Vol. 11, pp. 976-980.
18. **Beck, Uwe, et al.** Evaluation of optical properties of decorative coatings by spectroscopic ellipsometry. *Thin Solid Films*. (1992), Vol. 220, pp. 234-240.
19. **Reiners, G., et al.** Decorative properties and chemical composition of hard coatings. *Surface and Coatings Technology*. (1992), Vols. 54-55, pp. 273-278.
20. **Cheng, Y.H., et al.** Influence of the C content on the mechanical and tribological properties of the TiCN coatings deposited by LAFAD technique. *Surface and Coating Technology*. (2011), Vol. 205, pp. 4024-4029.
21. **Devia, D.M., Restrepo- Parra, E. e Arango, P.J.** Comparative study of titanium carbide and nitride coatings grow by cathodic vacuum arc technique. *Applied Surface Science*. (2011), Vol. 258, pp. 1164-1174.

22. **Mütinsterer, S. e Kohlhof, K.** Cavitation protection by low temperature TiCN coatings. *Surface and Coatings Technology*. (1995), Vol. 74, pp. 642-647.
23. **Chappé, J.M., et al.** Development of dark Ti(C,O,N) coatings prepared by reactive sputtering. *Surface & Coatings Technology*. (2008), Vol. 203, pp. 804-807.
24. **Munteanu, D., et al.** Friction and wear behaviours of Ti(C,O,N) dark decorative coatings. *Tribology International*. (2011), Vol. 44, pp. 820-828.
25. **Alves, L.A., et al.** Drude's Model Optical parameters and Color of TiN_x Films Obtained Through Reflectivity Measurements. *Brazil Journal Physics*. (2015), Vol. 45, pp. 59-63.
26. **Schuelke, T., et al.** Comparison of DC and AC arc thin film deposition techniques. *Surface and Coatings Technology*. (1999), Vol. 120, pp. 226-232.
27. **Mattox, D. M.** *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*. Burlington,USA : Elsevier, (2010). ISBN 978-0-81-552037-5.
28. **Fraunhofer-Gesellschaft.** Fraunhofer IWS. [Online] [Citado em: 20 de 6 de (2015).] <http://www.iws.fraunhofer.de>.
29. **Martin, P.M.** *Handbook of Depositions Technologies for Thin Films and Coatings: Science, Applications and Technologies*. 2. Kidlington : Elsevier, (2005). ISBN- 13: 978-0-8155-2031-3.
30. **Drescher, D., et al.** A model for particle growth in arc deposited amorphous carbon films. *Diamond and Related Materials*. (1998), Vol. 7, pp. 1375-1380.
31. **Anders, A.** *Cathodic Arcs: From Fractal Spots to Energetic Condensation*. Berkeley : Springer, (2008). Vol. 20. ISBN: 978-0-387-79107-4.
32. **Anders, A.** Cathodic Arc Depositions- Presential Course. *Society Vacuum Coaters Annual Conference*. 58th, April 27th, (2015).
33. **Martin, P.J. e Bendavid, A.** Review of the filtered vacuum arc process and materials deposition. *Thin Solid Films*. (2001), Vol. 394, pp. 1-15.

34. **Schneider, J.M., et al.** X-Ray diffraction investigations of magnetron sputtered TiCN coatings. *Surface and Coatings Technology*. (1995), Vol. 74, pp. 312-319.
35. **Teixeira, V.** Residual stress and cracking in thin PVD coatings. *Vaccum*. (2002), Vol. 64, pp. 393-399.
36. **Sun, Yong, et al.** Nanomechanical properties of TiCN and TiCN/Ti coatings on Ti prepared by Filtered Arc Deposition. *Materials Science and Engineering A*. (2015), Vol. 625, pp. 56-64.
37. **Joint Committee on Powder Diffraction Standards.** JCPDS card - 42-1489. (1992).
38. **Matei, A.A., et al.** Structural characterization and adhesion appraisal of TiN and TiCN coatings deposited by CAE-PVD technique on a new carbide composite cutting tool. *Journal of Adhesion Science and technology*. (2015), pp. 1-14.
39. **Jim, Ying, et al.** Influence of residual stress on the phase equilibrium of Ti(C_xN_y) thin films. *Journal of University of Science and Tcehnology Beijing*. (2003), Vol. 10, pp. 76-80.
40. **Levi, G, et al.** Structure refinement of titanium carbonitride (TiCN). *Materials Letters*. (1998), Vol. 35, pp. 344-350.
41. **Ospina-Ospina, R., et al.** Structural and morphological characterization WC_xN_y thin films grown by pulsed vacuum arc discharge in and nitrogen atmosphere. *Surface and Coatings Technology*. (2010), Vol. 205, pp. 2191-2196.
42. **Jacob, K. T., Raj, S. e Rannesh, L.** Vegard's law: A fundamental relation or an approximation? *International Journal of Materials Research*. (2007), Vol. 98, pp. 776-779.
43. **Joint Committee on Powder Diffraction Standards.** JCPDS card- 38-1420. (1987).

44. **Joint Committee on Powder Diffraction Standards.** JCPDS card- 32-1383. (1981).
45. **Zhao, J.P., et al.** Overall energy model for preferred growth of TiN films during filtered arc deposition. *Journal Physics D: Applied Physics*. (1996), Vol. 30, pp. 5-12.
46. **Yang, Y.S., Lee, S.C. e Tsao, C.-Y.A.** Properties od graded TiCxNy coating deposited by a low- temperature HCD ion coating technique. *Surface and Coating Technology*. (2001), Vol. 141, pp. 78-87.
47. **Goldstein, J.I., et al.** *Scanning Electron Microscopy and X Ray Microanalysis*. 3rd. New York : Kluwer Academic /Plenum Publishers , (2003). ISBN-0-306-47292-9.
48. **Shimadzu Corporation- Analytical and Measuring Instruments Division.** *Instructions Manual: Scanning Electron Microscope- Superscan SS-550*. Kyoto : s.n. P/N305-27007-01E.
49. **Tescan Orsay Holding, a.s.** [Online] [Citado em: 2016 de Março de 21.] <http://www.tescan.com/en/products/mira-feg-sem/mira3-lm>.
50. **Nelis, T. e Payling, R.** *Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy: A Pratical Guide*. 1st. Cambridge : Royal Soceity of Chemestry, (2003). ISBN 0-85404-521-X.
51. **Horiba Ltd.** *User manual GD- Profiler 2*. (2010).
52. **Callister, W.D.** *Materials Science and Engineering, An Intriiduction*. 7th. New York : John Willey and Sons, Inc., (2007). ISBN-13: 978-0-471-73696-7.
53. **Cullity, B.D.** *Elements of X-Ray Diffraction*. Massachusetts : Addison-Wesley Publishing Companhy, Inc., (1956). Library Congress Catalog: 56-10137.
54. **Oliver, W.C. e Pharr, G.M.** An improvement technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *Journal Material Research*. (1992), Vol. 7, pp. 1564-1583.

55. **Micro Materials Ltd.** *Nano test User Manual Version 2.0*. Wrexham : s.n., (2002).
56. **Anton-paar.** [Online] 04 de Julho de 2016. <http://blog.anton-paar.com>.
57. **Konica Minolta, INC.** Precise Color Communication, Color Control for Perception for Instrumentation. *Booklet for download from Konica Minolta, INC web site.* (2007).
58. **Fairchild, M.D.** *Color Appearance Models*. 2^a. Rochester : John Wiley and Sons, Ltd., (2005). ISBN 0-470-01216-1.
59. **Beck, U., et al.** Decorative hard coatings: interdependence of optical, stoichiometric and structural properties. *Surface and Coatings* . (1993), Vol. 60, pp. 389-395.
60. **Bull, S.J.** Failure modes in scratch adhesion testing. *Surface and Coatings Technology*. (1991), Vol. 50, pp. 25-32.
61. **Lain, G.C.** Deposição e Caracterização de Filmes de Nitreto de Titânio para Aplicações Decorativas. *Dissertação de Mestrado; Universidade de Caxias do Sul.* (2014).
62. **Elssner, G., et al.** *Ceramic Composites: Metallographic Preparation*. 1st. New york : Elsevier Science INC., (1999). ISBN: 0 444 10030 X.
63. **Konica Minolta, INC.** Instructions Manual Spectrophotometer CM - 2600d/2500d. (2002).
64. **National Institutes of Health; Governo dos Estados Unidos.** Image Processing Analysis in Java.
65. **Shan, Lei, et al.** Tribological behaviour of PVD TiN and TiCN coatings in artificial seawater. *Surface and Coatings Technology*. 2013, Vol. 226, pp. 40-50.
66. **Crysmet - The Metals Data base.** ID 29059. *Portal Periódicos- Capes (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior)* .
67. **Crysmet - The Metals Data Base.** ID 29058. *Portal Periódicos Capes (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior)* .

68. **Burstein, G.T., Hutchings, I.M. e Sasaki, K.** Electrochemically induced annealing of stainless-steel surfaces. *Nature*. (2000), Vol. 407, pp. 885-887.
69. **Karlsson, L., et al.** Growth, microstructure, and mechanical properties of arc evaporated TiC_xN_{1-x} ($0 < x < 1$) films. *Surface and Coatings Technology*. (2000), Vol. 126, pp. 1-14.
70. **Senna, L.F., et al.** Structural, chemical, mechanical and corrosion resistance characterization of TiCN coatings prepared by magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology*. (1997), Vol. 94, pp. 390-397.
71. **Fang, Te- Hua, Jian, Sheng- Rui e Chuu, Der-San.** Nanomechanical properties of TiC, TiN and TiCN thin films using probe microscopy and nanoindentation. *Applied Surface Science*. (2004), Vol. 228, pp. 365-372.
72. **Bull, S.J.** Failure mode maps in thin films scratch adhesion test. *Tribology International*. (1997), Vol. 30, pp. 491-498.
73. **Bull, S.J. e Berasetegui, E.G.** An overview of the potential of quantitative coating adhesion measurement by scratch testing. *tribology International*. (2006), Vol. 39, pp. 99-114.
74. **Ali, R., Sebastiani, M e Bemporad, E.** Influence of Ti–TiN multilayer PVD-coatings design on residual stresses and adhesion. *Materials and Design*. (2015), Vol. 75, pp. 47-56.
75. **Combadiere, L. e Machet, J.** Reactive magnetron sputtering depositions of TiN films. II. Influence of substrate temperature on the mechanical properties of the films. *Surface & Coating Technology*. (1996), Vol. 88, pp. 28-37.
76. **Musil, J. e Jirout, M.** Toughness of hard nanostructures ceramic thin films. *Surface and Coatings Technology*. (2007), Vol. 201, pp. 5148-5152.
77. **Fuentes, G.G., Elizalde, E. e Sanz, J.M.** Optical and electronic properties of TiC_xN_y films. *Journal of Applied Physics*. (2001), Vol. 90, pp. 2737-2743.