

**UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL**  
**PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA**  
**COORDENADORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS**

**PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E MECÂNICAS DO CARBETO DE  
VANÁDIO OBTIDO POR *MAGNETRON SPUTTERING* REATIVO**

Eduardo Portolan

Caxias do Sul

2009

EDUARDO PORTOLAN

**PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E MECÂNICAS DO CARBETO DE  
VANÁDIO OBTIDO POR *MAGNETRON SPUTTERING* REATIVO**

“Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Materiais da Universidade de Caxias do Sul, visando a obtenção do grau de mestre em Materiais”.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Alejandro Figueroa

Caxias do Sul, março de 2009

**PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E MECÂNICAS DO CARBETO DE VANÁDIO  
OBTIDO POR *MAGNETRON SPUTTERING* REATIVO**

Eduardo Portolan

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 Materiais, Área de Concentração: Processamento e simulação de materiais.

Caxias do Sul, março de 2009.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Carlos Alejandro Figueroa (Orientador)  
Universidade de Caxias do Sul - UCS

Prof. Dr. Amilton Sinatora  
Universidade de São Paulo - USP

Prof. Dr. Eduardo Kirinus Tentardini  
Universidade de Caxias do Sul - UCS

Profa. Dra. Vanessa Schmidt Giacomelli  
Universidade de Caxias do Sul - UCS

## **Agradecimentos**

Agradeço honesta e humildemente,

A Deus pela vida, saúde e perseverança;

Ao prof. Carlos Figueroa pela amizade e a extraordinária orientação, onde não mediu esforços para que o trabalho fosse realizado. Um exemplo de pesquisador a ser seguido;

A minha família por sempre estar ao meu lado;

Ao prof. Israel pelos seus conselhos sempre irretocáveis;

A todo grupo do LESTT, onde além de inúmeras análises realizadas com muito profissionalismo por professores e colegas, formei uma grande família;

A UFRGS por realizações de ensaios essenciais para o trabalho;

A PUC-Rio pelos ensaios de nanodureza e AFM, especialmente ao prof. Marcelo e a Dra Marta;

A Tramontina Farroupilha S.A. por sempre estar de portas abertas para mim;

Enfim a todos que contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

## Resumo

A utilização de revestimentos duros possui inúmeras aplicações na indústria metal-mecânica devido à melhora das propriedades da superfície tais como aumento da dureza, da resistência ao desgaste e à corrosão. Uma das técnicas que vem sendo utilizada na indústria é a PVD por *magnetron sputtering*. O presente trabalho estuda a fabricação e caracterização de filmes finos de carbeto de vanádio (VC) de alta dureza para aplicações em ferramentas de conformação. Filmes finos de VC foram obtidos mediante a técnica de *magnetron sputtering* reativo de tensão contínua utilizando o CH<sub>4</sub> como fonte de C. As mudanças estruturais dos filmes finos de VC foram estudadas pelas técnicas de difração de raios X (DRX), espectrometria de retroespalhamento Rutherford (RBS), microscopia de força atômica (AFM), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia Raman. As propriedades mecânicas foram estudadas mediante ensaios de nanodureza, ensaios de pino no disco e perfilometria. A proporção ótima de CH<sub>4</sub> na mistura gasosa para obter uma fase cristalina do tipo cfc do VC é 15 % com dureza de aproximadamente 25 GPa. A temperatura de deposição melhora ainda mais essa dureza, podendo atingir valores próximos a 35 GPa a uma temperatura de deposição de 450°C. A espessura do filme se mantém constante com a temperatura e nas condições de trabalho é obtida uma taxa de deposição de 0,7 µm/h. Dois tipos de VC com estrutura de cfc podem ser obtidos. Em baixas temperaturas, o C ocupa sítios tetraédricos e em altas temperaturas ocupa sítios octaédricos. O estudo topológico da superfície mostra que uma alta rugosidade está relacionada com uma baixa dureza. Em conclusão, a melhor dureza em filmes finos de VC se obtém quando possui uma estrutura cfc com C em posições octaédricas obtida a alta temperatura e com baixa rugosidade. Os ensaios de pino no disco mostram que a espessura limite para evitar este tipo de desgaste nas

condições especificadas é de 2,8  $\mu\text{m}$  (4 hr de deposição). Finalmente, o conteúdo de oxigênio na câmara modifica o mecanismo de formação do VC.

## **Abstract**

The use of hard coatings has many applications in the metal-mechanic industry due to the improvement of surface properties such as high hardness and wear and corrosion resistance. One of the most important techniques for hard coating deposition is PVD for *magnetron sputtering*. The present work studies the fabrication and characterization of vanadium carbide (VC) thin films of high hardness for tooling applications. VC thin films were obtained by direct current reactive magnetron sputtering where  $\text{CH}_4$  was used as C source. The structural behavior of VC thin films were studied by X-ray diffraction (XRD), Rutherford backscattering spectrometry (RBS), Atomic force microscopy (AFM), Scanning electron microscopy (SEM) and Raman spectroscopy. The mechanical properties were studied by nanohardness measurements, pin-on-disc tests and profilometry. The  $\text{CH}_4$  optimum proportion in the gas mixture in order to achieve a VC fcc-crystalline structure is 15 % with a hardness of approximately 25 GPa. The deposition temperature improves the hardness even more where values of 35 GPa can be obtained at 450°C. The film thickness remains constant at variable deposition temperature and the deposition rate is 0.7  $\mu\text{m}/\text{h}$ . Two types of fcc-crystalline structures can be deposited. At lower temperatures, carbon atoms occupy tetrahedral interstitial sites and at higher temperatures, carbon atoms occupy octahedral interstitial sites. The topologic study shows that a high roughness diminishes the hardness. In conclusion, the best hardness in VC thin films is achieved when a fcc-crystalline structure is formed with carbon in octahedral sites at high deposition temperature and low roughness. The pin-on-disc tests show that limit thickness in order to avoid this type of wear mechanism at the setting conditions is 2.8  $\mu\text{m}$  (4 hr deposition time). Finally, the oxygen content in the deposition chamber modifies the VC formation mechanism.

## Sumário

1	Introdução.....	9
1	Introdução.....	9
2	Revisão da Literatura.....	12
2	Revisão da Literatura.....	12
2.1	Carbeto de vanádio.....	12
2.2	Filmes finos.....	14
	Figura 1 – Micrografia da seção transversal de um aço com um filme fino [15].....	14
	Figura 2 - Ilustração esquemática mostrando os passos durante a nucleação e os primeiros estágios do crescimento do filme [10].....	15
2.2.1	Deposição física de vapor (PVD).....	15
2.2.2	Magnetron Sputtering.....	17
	Figura 3- Processo de magnetron sputtering adaptado de [15].....	17
	Figura 4: Trajetória de um elétron em um campo magnético estático [10].....	18
	Figura 5 – Equipamento de deposição de filmes finos [15].....	18
2.3	Técnicas de caracterização.....	19
2.3.1	Espectrometria de retroespalhamento Rutherford (RBS).....	19
	Figura 6 - Arranjo experimental para RBS [24].....	20
	Figura 7: Espectro esquemático de RBS de uma amostra com dois elementos de massas $M$ e $M'$ ( $M < M'$ ). Adaptado de [26].....	20
	Figura 8: Esquema das trajetórias das partículas incidentes no sólido canalizadas ao longo de um eixo cristalográfico [28].....	22
2.3.2	Difração de raios X (XRD).....	22
	Figura 9 – Representação esquemática do fenômeno de difração de uma onda em uma rede atômica [25].....	22
	Figura 10 – Arranjo de um equipamento de difração de raios X, adaptado de [15].....	23
	Figura 11 – Difratograma do VC sobre silício.....	24
2.3.3	Microscopia de força atômica (AFM).....	24
	Figura 12 – Esquema de funcionamento de um microscópio de força atômica [24].....	25
2.3.4	Microscópio eletrônico de varredura (SEM).....	25
	Figura 13 – Representação esquemático dos componentes do SEM [10].....	27
2.3.5	Nanodureza.....	27
	Figura 14 –Típica curva de indentação profundidade vs. carga aplicada de uma amostra nitretada [32].....	28
	Figura 15 - De acima para baixo: curvas carga – descarga, indentação e marcas resultantes na superfície para amostras: (a) elástica, (b) totalmente plástica e (c) elástica–plástica [32].....	29
	Figura 16 - Curvas carga–descarga para alumínio e quartzo fundido com iguais forças aplicadas [32].....	30
	Figura 17 - Pirâmide tipo Berkovich no caso ideal. Na realidade a ponta tem um raio de curvatura que deve ser menor de 100 nm para obter medidas de indentação adequadas [32].....	31
	Figura 18 - Parâmetros utilizados para a dedução das relações que determinam a dureza de um material [33]..	31
2.3.6	Teste de desgaste.....	34
	Figura 19 – Representação esquemática de ensaio pino no disco.....	34
2.3.7	Perfilometria.....	35
	Figura 20 – Perfil topográfico antes e após deslizamento [35].....	35

3 Métodos e técnicas.....	37
3 Métodos e técnicas.....	37
3.1 Deposição dos filmes finos de VC.....	37
Figura 21 - Equipamento de deposição de filmes finos por PVD-Magnetron Sputtering no LESTT da UCS.....	37
3.2 Caracterização dos filmes finos.....	39
4 Resultados e Discussões.....	40
4 Resultados e Discussões.....	40
4.1 Obtenção do VC cristalino.....	40
Figura 22 - Difratomogramas do filmes de VC em função da composição da mistura gasosa.....	40
Figura 23 - Difratomogramas dos filmes de VC em função da temperatura de deposição.....	41
4.2 Taxa de deposição do VC.....	41
Figura 24 - a) Taxa de deposição do VC depositado b) Variação da espessura com a temperatura.....	41
4.3 Estequiometria do VC.....	42
Figura 25 - Variação da estequiometria em função da temperatura.....	42
4.4 Análise da presença de grafite.....	42
Figura 26 - a) Difrátograma do VC (100oC) b) Ficha padrão da grafite no Powdercell.....	42
4.5 Análise da presença de carbono amorfo.....	43
Figura 27 - a) Espectros Raman variando temperatura de deposição do VC b) Espetro Raman de carbono amorfo típico [32].....	43
4.6 Morfologia da superfície do filme fino de VC.....	43
Figura 28 – Morfologia da superfície do VC variando a temperatura de deposição.....	44
Figura 29 – Rugosidade Ra da superfície do VC variando a temperatura de deposição.....	45
Figura 30 – Morfologia de filme de VC por microscopia eletrônica de varredura.....	45
4.7 Simulações dos difratogramas e interpretações das mudanças estruturais.....	46
Figura 31 - Razão das intensidades dos planos (111)/(200) em função da temperatura.....	46
Figura 32 – a) carbono em posição tetraédrica b) carbono em posição octaédrica.....	47
Figura 33 - a) Simulação através do Powdercell b) XRD dos filmes de VC em função da temperatura.....	49
4.8 Propriedades mecânicas.....	50
4.8.1 Nanodureza.....	50
Figura 34 - Evolução da dureza dos filmes de VC como uma função da composição de CH4 a 25°C.....	51
Figura 35 - Evolução da dureza dos filmes de VC como uma função da temperatura.....	52
4.8.2 Ensaio tribológicos.....	52
Figura 36 – Resultado da perfilometria em 2 horas.....	53
Figura 37 – Variação da profundidade de desgaste em função de tempo de deposição.....	54
Figura 38 – Variação do volume da trilha de desgaste em função de tempo de deposição.....	54
5 Conclusões.....	55
5 Conclusões.....	55
6 Referências.....	57
6 Referências.....	57
7 Apêndice I.....	62
7 Apêndice I.....	62
Figura 39- Análise de gases com diferentes cilindros de metano.....	62
Figura 40- Difratomogramas do filme de VC em função da composição da mistura gasosa com CH4.....	62
Figura 41- Evolução da dureza dos filmes de VC em função da composição de CH4.....	63
8 Anexo I.....	65
8 Anexo I.....	65

## Lista de Figuras

Figura 1 – Micrografia da seção transversal de um aço com um filme fino [15].....	14
Figura 2 - Ilustração esquemática mostrando os passos durante a nucleação e os primeiros estágios do crescimento do filme [10].....	15
Figura 3- Processo de magnetron sputtering adaptado de [15].....	17
Figura 4: Trajetória de um elétron em um campo magnético estático [10].....	18
Figura 5 – Equipamento de deposição de filmes finos [15].....	18
Figura 6 - Arranjo experimental para RBS [24].....	20
Figura 7: Espectro esquemático de RBS de uma amostra com dois elementos de massas $M$ e $M'$ ( $M < M'$ ). Adaptado de [26].....	20
Figura 8: Esquema das trajetórias das partículas incidentes no sólido canalizadas ao longo de um eixo cristalográfico [28].....	22
Figura 9 – Representação esquemática do fenômeno de difração de uma onda em uma rede atômica [25].....	22
Figura 10 – Arranjo de um equipamento de difração de raios X, adaptado de [15].....	23
Figura 11 – Difratoograma do VC sobre silício.....	24
Figura 12 – Esquema de funcionamento de um microscópio de força atômica [24].....	25
Figura 13 – Representação esquemático dos componentes do SEM [10].....	27
Figura 14 –Típica curva de indentação profundidade vs. carga aplicada de uma amostra nitretada [32].....	28
Figura 15 - De acima para baixo: curvas carga – descarga, indentação e marcas resultantes na superfície para amostras: (a) elástica, (b) totalmente plástica e (c) elástica-plástica [32].....	29
Figura 16 - Curvas carga–descarga para alumínio e quartzo fundido com iguais forças aplicadas [32].....	30
Figura 17 - Pirâmide tipo Berkovich no caso ideal. Na realidade a ponta tem um raio de curvatura que deve ser menor de 100 nm para obter medidas de indentação adequadas [32].....	31
Figura 18 - Parâmetros utilizados para a dedução das relações que determinam a dureza de um material [33]..	31
Figura 19 – Representação esquemática de ensaio pino no disco.....	34
Figura 20 – Perfil topográfico antes e após deslizamento [35].....	35
Figura 21 - Equipamento de deposição de filmes finos por PVD-Magnetron Sputtering no LESTT da UCS.....	37
Figura 22 - Difratoogramas do filmes de VC em função da composição da mistura gasosa.....	40
Figura 23 - Difratoogramas dos filmes de VC em função da temperatura de deposição.....	41
Figura 24 - a) Taxa de deposição do VC depositado b) Variação da espessura com a temperatura.....	41
Figura 25 - Variação da estequiometria em função da temperatura.....	42
Figura 26 - a) Difratoograma do VC (100oC) b) Ficha padrão da grafite no Powdercell.....	42
Figura 27 - a) Espectros Raman variando temperatura de deposição do VC b) Espectro Raman de carbono amorfo típico [32].....	43
Figura 28 – Morfologia da superfície do VC variando a temperatura de deposição.....	44
Figura 29 – Rugosidade $R_a$ da superfície do VC variando a temperatura de deposição.....	45
Figura 30 – Morfologia de filme de VC por microscopia eletrônica de varredura.....	45
Figura 31 - Razão das intensidades dos planos (111)/(200) em função da temperatura.....	46
Figura 32 – a) carbono em posição tetraédrica b) carbono em posição octaédrica.....	47
Figura 33 - a) Simulação através do Powdercell b) XRD dos filmes de VC em função da temperatura.....	49
Figura 34 - Evolução da dureza dos filmes de VC como uma função da composição de $CH_4$ a $25^\circ C$ .....	51

Figura 35 - Evolução da dureza dos filmes de VC como uma função da temperatura.....	52
Figura 36 – Resultado da perfilometria em 2 horas.....	53
Figura 37 – Variação da profundidade de desgaste em função de tempo de deposição.....	54
Figura 38 – Variação do volume da trilha de desgaste em função de tempo de deposição.....	54
Figura 39- Análise de gases com diferentes cilindros de metano.....	62
Figura 40- Difratoformas do filme de VC em função da composição da mistura gasosa com CH <sub>4</sub> .....	62
Figura 41- Evolução da dureza dos filmes de VC em função da composição de CH <sub>4</sub> .....	63

## 1 Introdução

A crescente exigência do mercado consumidor impulsiona a procura constante por redução dos custos de produção dos diferentes bens de consumo. Neste contexto, a correta seleção de tratamentos superficiais em aços-ferramenta torna-se uma vantagem competitiva [1,2]. Esses tratamentos têm como característica proteger a superfície através do aumento da resistência ao desgaste e da corrosão, bem como diminuir o atrito e agir como isolante térmico [3,4]. Estas propriedades resultam em uma significativa melhora no desempenho de produção e redução dos custos.

Existem vários métodos para produzir camadas finas e duras em superfícies de aços-ferramenta, onde se inclui:

- *Physical vapor deposition* (PVD) [5];
- *Chemical vapor deposition* (CVD) [6];
- *Plasma-assisted chemical vapor deposition* (PACVD) [7];
- *Thermo-reactive diffusion* (TRD) [8];
- *Laser surface engineered* (LSE) [9].

Uma das técnicas que possibilita a deposição de camadas finas e com dureza superficial elevada em ferramentas tratadas termicamente, é a *physical vapor deposition* (PVD). Este método tem a vantagem de não ser agressivo ao meio ambiente, bem como ser um processo atrativo por apresentar baixa temperatura de deposição. Isto implica na manutenção das propriedades mecânicas pré-estabelecidas no núcleo do substrato, por exemplo, a tenacidade, devido à manutenção do último revenimento. Além do mais, é uma técnica flexível e versátil em termos de processos prévios (ex: nitretação) e de revestimentos a serem depositados, possibilitando o desenvolvimento de processo duplex ou aplicações de multicamadas na superfície do substrato, respectivamente [5].

Dentre as inúmeras técnicas que existem para a deposição de filmes finos por PVD, uma das mais utilizadas é a *magnetron sputtering*. Pode ser atribuída a esta técnica de deposição como uma técnica de deposição física, pois o material que formará o filme fino é vaporizado e atomizado por íons, sendo estes acelerados na direção do alvo. Os átomos que são ejetados deste alvo difundem dentro de uma câmara de alto vácuo (elevado livre caminho médio ( $\lambda$ )) até atingirem a superfície do substrato, gerando o filme fino. Esta técnica permite a deposição de uma variada família de compostos com diversas propriedades [10-11].

Através deste método, é possível obter revestimentos como: nitreto de titânio (TiN), carbonitreto de titânio (TiCN) e carbeto de vanádio (VC). Estas camadas melhoram as propriedades mecânicas do aço-ferramenta, conferindo um aumento no tempo de vida da ferramenta. Estes revestimentos (filmes finos) possuem propriedades como: elevado ponto de fusão, alta resistência à corrosão, ao desgaste e alta dureza. Portanto, estes filmes finos tornam-se eficazes para aplicações em ferramentas utilizadas no forjamento, estampagem, cunhagem e corte. Outras vantagens relevantes do método é que o processo não é agressivo frente ao meio ambiente. Com isso, estes revestimentos estão aptos para substituir técnicas como à deposição eletrolítica de camadas de cromo duro (altamente poluente).

As ferramentas utilizadas para estes fins, passam por diversos processos de fabricação e posteriormente manutenções, gerando altos custos que são agregados ao preço final do produto. Com revestimentos mais adequados, a ferramenta produzirá um maior número de peças sem a necessidade de paradas de máquinas para substituí-las, bem como o reprocessamento e manutenções diminuirão. A ferramenta será capaz de produzir maiores lotes de peças sem a necessidade de paradas para trocas ou ajustes (maior produtividade).

O objetivo do trabalho é fabricar e caracterizar revestimentos de VC devido a sua elevada dureza ( $\sim 3300$  HV) visando aplicações nas diferentes áreas da indústria metal mecânica, tais como conformação, corte, e forjaria.

Estes revestimentos foram fabricados utilizando o método de PVD por *magnetron sputtering* reativo. Para a caracterização dos filmes finos foram utilizadas as técnicas de difração de raios X (DRX), espectrometria de retroespalhamento Rutherford (RBS), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia de força atômica (AFM). Também foram realizados ensaios mecânicos através da análise de nanodureza, ensaios tribológicos de pino no disco e perfilometria.

## 2 Revisão da Literatura

### 2.1 Carbeto de vanádio

Tanto os nitretos quanto os carbetos apresentam elevada dureza, os tornando muito atrativos para uso em engenharia de superfície. O sucesso na aplicação de revestimentos de nitreto de titânio (TiN), iniciou a “revolução de ouro” no campo de ferramentas de corte nos anos 70 com um poderoso desenvolvimento na área de automatização e na produção em massa na indústria da manufatura. Outros revestimentos de nitretos como o nitreto de cromo, o nitreto de zircônio e o nitreto de titânio alumínio com distintas propriedades foram desenvolvidos. Comparado com os nitretos, os carbetos possuem ainda uma maior dureza. Contudo, o desenvolvimento do carbeto está limitado devido a sua estrutura relativamente mais complexo e também pelo processo de sinterização. Até agora, somente poucos carbetos tem sido investigados e aplicados na indústria em ferramentas de corte [12].

Muito duros, os filmes finos de carbeto de vanádio (VC) são produzidos comercialmente sobre ferramentas que contenham acima de 0,3% de carbono em sua composição química. O processo é realizado por TD (*Toyota diffusion*) ou uma de suas variantes TRD (*thermoreactive deposition diffusion*). Dependendo do conteúdo de carbono no aço, a espessura da camada varia de 5 a 15  $\mu\text{m}$ . O processo de TD é realizado em altas temperaturas em banho de sais, portanto, maior será a camada quanto mais rápida for a difusão de carbono e sua compatibilidade com aços para trabalho a frio, aços rápidos e aços para trabalho a quente.

O carbeto de vanádio com moderada espessura depositados pelo processo de TD tem sido empregado com sucesso na indústria de forjaria, onde o aço AISI H13 é amplamente

usado para estas aplicações. Este revestimento mostra uma promissora impressão de melhorar a vida em serviço dos moldes de forja [13].

Materiais revestidos com o carbeto de vanádio são carbetos metálicos de transição que possuem elevada dureza, baixa reatividade química e apresenta boa resistência a corrosão em altas temperaturas. Também possuem uma boa resistência térmica ao choque além de uma boa condutividade. Isto permite que o calor se dissipe na superfície de trabalho da ferramenta. No mesmo tempo, o VC possui boa resistência à corrosão em moldes de alumínio e em aplicações para proteger a superfície da ferramenta em trabalhos de conformação mecânica.

Outros métodos estão sendo amplamente estudados, como o PVD e o PACVD, porém não se mostram eficientes em relevos que apresentam superfícies complexas. Porém, o uso desta técnica permite manter as propriedades do substrato providas do último revenimento, bem como, a forma geométrica, pois o revestimento pode ser realizado com temperatura controlada [9].

Como os carbetos possuem uma maior dureza em relação aos nitretos, o revestimento de carbeto de vanádio mostra algumas propriedades distintas na aplicação em ferramentas de corte. Por exemplo, o  $V_2O_5$  é um lubrificante sólido que confere uma melhor resistência ao desgaste em ferramentas de corte. Até agora, escassas pesquisas estão concentradas em revestimentos de carbeto de vanádio [12]. Em pesquisas conduzidas por Aouni et al. [14], uma série de revestimentos de carbeto de vanádio contendo diferentes concentrações de carbono foi preparada por *magnetron sputtering* reativo, utilizando alvo de vanádio e  $CH_4$  como fonte de carbono. Foram encontrados, através de variação parcial de pressão de  $CH_4$ , revestimento monofásico ou revestimentos com mais de uma fase como solução sólida de vanádio,  $V_2C$ , VC e VC+C. Porém nenhum resultado correspondente em propriedades mecânicas foi realizado.

Em particular nano-cristais de carbetos de vanádio são assuntos recentes de pesquisas científicas a respeito da caracterização químico-estrutural de revestimentos através da técnica de PVD no sistema vanádio-carbono [14].

## 2.2 Filmes finos

Os filmes finos (revestimentos) vêm sendo amplamente aplicados em diversas áreas como: mecânica, eletrônica, decoração, óptica, entre outros [15,16]. Uma das áreas que tem mais privilégios através destes revestimentos é a da indústria metal-mecânica, devido a os filmes finos melhorarem as propriedades físicas, químicas e mecânicas das ferramentas, incrementando a vida útil destas [15]. A Figura 1 mostra um filme fino depositado sobre um aço.

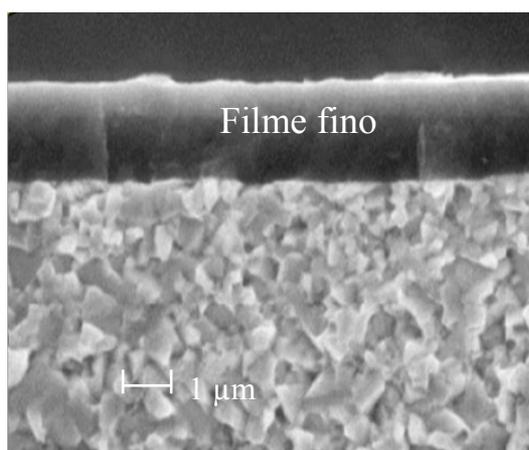


Figura 1 – Micrografia da seção transversal de um aço com um filme fino [15].

Filme fino é uma película delgada de um determinado material depositado sobre um substrato. A espessura varia de alguns angstroms ( $10^{-10}$  m) até micrometros. Porém, não somente a espessura é que determina se o filme é fino ou não, mas se deve levar em consideração a razão entre espessura do filme com a espessura do substrato [10].

Para a formação de um filme fino, existem duas etapas básicas: a nucleação e o crescimento. A Figura 2 mostra as etapas dos primeiros estágios da formação de um filme.

Os primeiros núcleos correspondem à resolução do microscópio eletrônico de transmissão. Após um determinado tempo de deposição, os núcleos aumentam e atingem valores de  $10^{10}$  a  $10^{12}$  núcleos/cm<sup>2</sup>. Posteriormente, os núcleos coalescem, e as grandes ilhas continuam crescendo e capturando os átomos adsorvidos formando um filme semi-contínuo com uma rede de canais e buracos, até a formação de um filme contínuo [10,17,18,19].

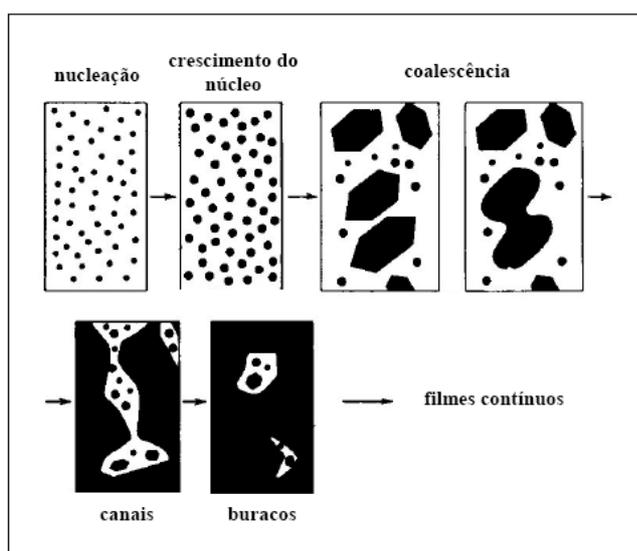


Figura 2 - Ilustração esquemática mostrando os passos durante a nucleação e os primeiros estágios do crescimento do filme [10].

O emprego de filmes finos de carbetos, como o VC, sobre a superfície do substrato reflete no aumento da dureza superficial e melhora das propriedades mecânicas. Estes revestimentos são depositados na superfície do substrato ou em alguns casos, difundidos para dentro do sólido [20].

Atualmente, existem diversas tecnologias para a deposição de filmes finos, cada uma com suas características particulares. Dentre elas podemos citar as de *magnetron sputtering*, descarga por arco e *ion plating*. Na continuação se explicará em detalhe a técnica usada no presente trabalho de mestrado.

### 2.2.1 Deposição física de vapor (PVD)

O processo de PVD consiste na ejeção de átomos ou moléculas de uma fonte sólida, que são transportados até o substrato. Neste momento, ocorre a nucleação, coalescência e formação do filme fino. Estas técnicas são executadas em câmaras de vácuo que possuem pressões baixas gasosas parcialmente ionizadas (plasma) [5].

Muitas vezes em PVD, um gás reativo ( $N_2$ ,  $CH_4$ ,  $O_2$ ) é introduzido no processo a fim de promover reações químicas com as espécies evaporadas para obtenção de filmes. Neste caso o processo é chamado de PVD reativo [19].

Na geração da fase vapor por *sputtering* o vapor é produzido através do bombardeio do material fonte (alvo) por íons e átomos, ou seja, pela transferência de momento das partículas incidentes para os átomos do alvo. A aplicação de um potencial elétrico negativo no alvo, mantido a baixas pressões (0,1 a 1 Pa) promove a formação de uma descarga incandescente ou plasma e o conseqüente bombardeio do alvo por íons e átomos com energia de alguns keV. Geralmente, são usados gases nobres pesados devido à facilidade de ionização de seus átomos e o seu caráter não reativo, como exemplo o argônio que ainda apresenta uma elevada massa atômica e tem facilidade de obtenção em forma pura. Este bombardeio provoca o arranque de átomos do alvo, os quais colidem com o substrato localizado a uma pequena distância. Os átomos gerados possuem uma energia muito maior que os gerados por energia térmica, promovendo uma maior interdifusão e mistura com os átomos do substrato, tendo uma adesão mais eficaz que os filmes evaporados [19].

Estas técnicas utilizam câmaras de vácuo com os gases em baixas pressões. A utilização de vácuo é necessária por dois motivos: (a) aumentar o livre caminho médio, ou seja, a distância entre duas colisões entre os átomos ou moléculas, que permite que a maioria dos átomos que saem do material fonte migre na superfície do substrato e (b) limpeza do sistema, que significa principalmente a escassez de oxigênio dentro da câmara [15].

### 2.2.2 Magnetron Sputtering

A taxa de *sputtering* é totalmente dependente do fluxo de íons, que depende da densidade de íons no plasma. A limitação principal na eficiência do processo é recombinar os íons com os elétrons. Isto geralmente ocorre nas paredes da câmara de vácuo, devido a terem um potencial mais positivo que o do alvo [10].

Através do uso de ímãs conforme mostrado na Figura 3, os elétrons são capturados perto do alvo, gerando uma eficiente ionização. Isto é possível devido ao campo magnético orientado de forma paralela ao alvo. As linhas do campo magnético saem normal à superfície do alvo, se curvam em uma direção paralela à superfície do alvo e retornam, fechando o circuito. Portanto, o elétron tende a percorrer num movimento helicoidal próximo ao alvo, onde a velocidade do elétron e o campo magnético são grandes em módulo.

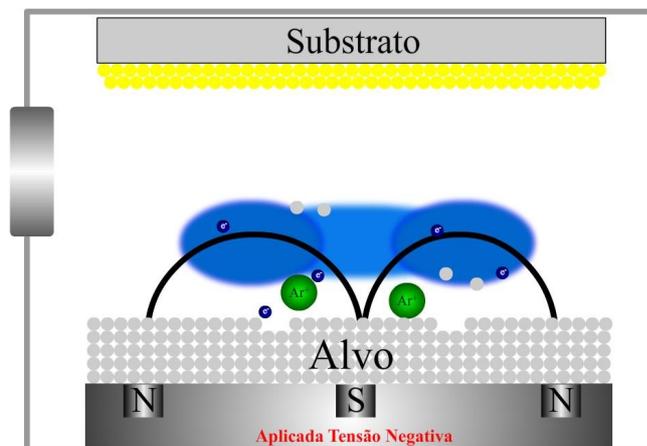


Figura 3- Processo de *magnetron sputtering* adaptado de [15].

Se um elétron está em um campo magnético que é uniforme e que seu deslocamento é perpendicular às linhas do campo, como mostra a Figura 4a, não ocorre o impedimento de seu deslocamento pelo campo, portanto ocorrerá um movimento circular uniforme. Entretanto, se houver uma componente de velocidade ao longo das linhas do campo, a trajetória do elétron descreverá uma forma helicoidal ao longo das linhas de campo, conforme ilustrado na Figura

4b. O elétron que é capturado em um campo magnético terá a trajetória aumentada, portanto haverá uma maior probabilidade de promover uma colisão, conforme mostrado na Figura 4c.

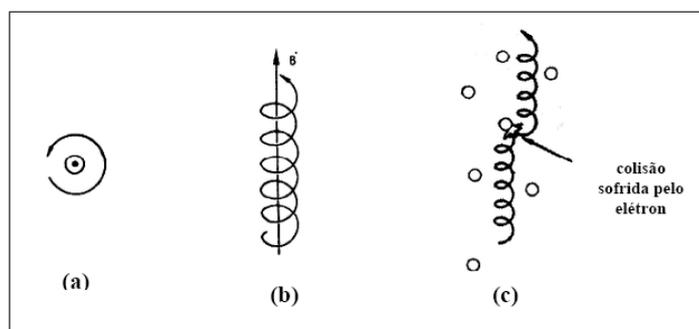


Figura 4: Trajetória de um elétron em um campo magnético estático [10].

Portanto, quando se utiliza ímãs atrás do alvo, pode o fluxo de íon ser aumentado, geralmente uma ordem de grandeza maior que as taxas obtidas pelas técnicas de *sputtering* convencionais.

A Figura 5 ilustra o esquema de um equipamento de *magnetron sputtering*, que mostra os principais acessórios na utilização desta técnica.

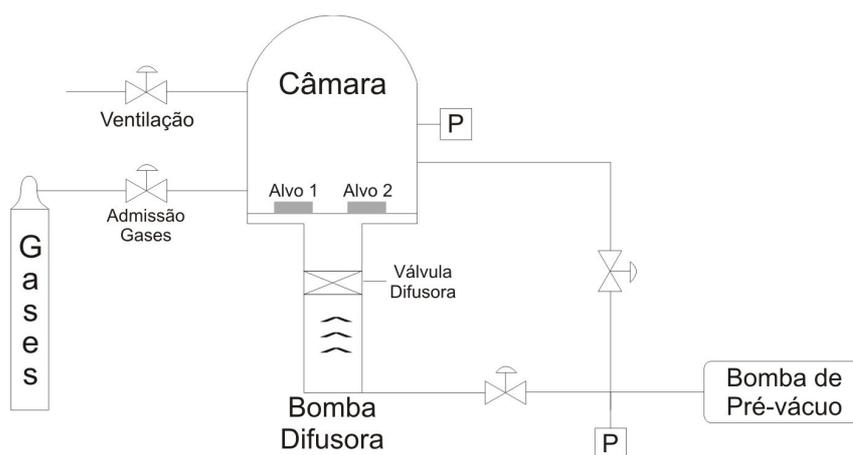


Figura 5 – Equipamento de deposição de filmes finos [15].

Através da técnica de *magnetron sputtering* é possível depositar uma variedade de materiais, desde deposição de metais, cerâmicas, ligas até polímeros [15,21,22]. Quando o plasma que produz a pulverização catódica possui espécies reativas, tais como  $N_2$ ,  $CH_4$ , ocorre

uma reação química, e este produto da reação é depositado como um filme de composto tais como TiN, VC entre outros, esta técnica é chamada de *sputtering* reativo.

O *Magnetron sputtering* é um dos métodos de *sputtering* mais utilizados na atualidade devido a vários fatores, como: aumentar a densidade do plasma, evitar que os elétrons causem a neutralização dos íons incidentes, produzirem íons através do impacto dos elétrons com os átomos neutros perto do alvo e permitir que se opere o equipamento em tensões menores, mais seguras e com pressões mais baixas [17].

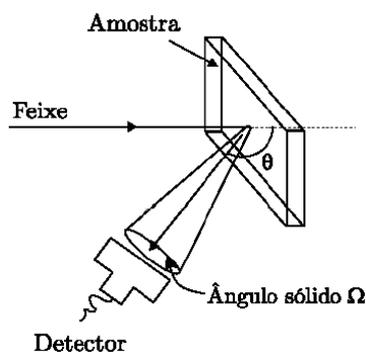
## 2.3 Técnicas de caracterização

Nesta seção do trabalho está mostrado o mecanismo de funcionamento das técnicas que foram utilizadas na caracterização das amostras realizadas.

### 2.3.1 Espectrometria de retroespalhamento Rutherford (RBS)

É uma técnica onde um feixe de íons (usualmente  $\text{He}^+$ ) com energia conhecida, na ordem de 1 a 2 MeV incide sobre a amostra. Alguns íons são retroespalhados pela colisão com o núcleo dos átomos da amostra o que torna possível sua detecção e a determinação de sua energia conforme ilustrado na Figura 6. O espalhamento pode ser considerado elástico, devido à energia do íon incidente ser muito maior que a energia de ligação dos átomos no alvo. Portanto, pode-se tratar o espalhamento como uma colisão clássica entre dois corpos [23].

A técnica de RBS  
energia das partículas  
átomos de uma amostra



consiste em medir a  
retroespalhadas pelos  
submetida à análise.

Figura 6 - Arranjo experimental para RBS [24].

O processo de perda de energia ocorre através da transferência de momento do íon incidente com o núcleo do alvo durante a colisão e através das diversas interações com os elétrons que ocorrem pela passagem da partícula através do alvo antes e depois de uma colisão com um átomo. Portanto, uma partícula que é retroespalhada a uma profundidade  $d$  dentro do alvo, é detectada com uma energia menor do que uma partícula retroespalhada na superfície do alvo, devido ao maior número de interações realizadas. Assim, é possível determinar a espessura e o perfil de profundidade em filmes finos. [25]

A informação da composição da amostra é obtida através do espectro em energia das partículas retroespalhadas por núcleos no alvo (Figura 7).

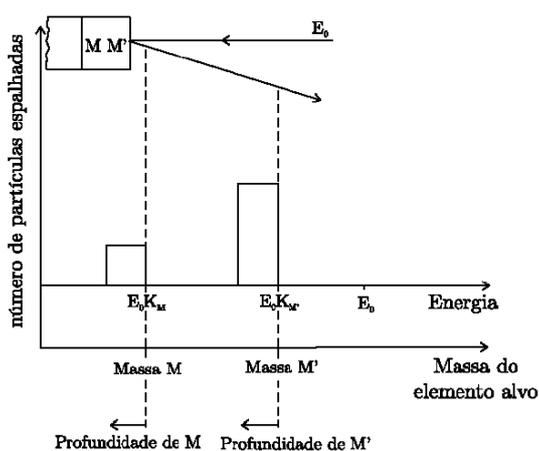


Figura 7: Espectro esquemático de RBS de uma amostra com dois elementos de massas  $M$  e  $M'$  ( $M < M'$ ). Adaptado de [26].

A capacidade do RBS em realizar análise elementar qualitativa é através do fator cinemático  $K$ . Este fator cinético depende da razão entre as energias do projétil imediatamente depois ( $E$ ) e antes ( $E_0$ ) do espalhamento. Onde:

$$K = E/E_0 \quad (1)$$

$K$  pode ser determinado através das conservações de energia e de momento na colisão elástica entre duas partículas. Para projétil e alvo de massas respectivamente iguais a  $M_1$  e  $M_2$  e com um ângulo de espalhamento  $\theta$  (definido na Figura 6), tem-se [27]:

$$K = \left[ \frac{M_1 \cos\theta + (M_2^2 - M_1^2 \sin^2\theta)^{1/2}}{M_1 + M_2} \right]^2 \quad (2)$$

Conhecendo  $E_0$  e  $E$ , determina-se  $K$ . Conhecendo  $K$ ,  $M_1$  e  $\theta$ , determina-se  $M_2$ .

A resolução em massa da técnica é relevante para analisar amostras compostas. Esta resolução depende das massas do projétil e dos alvos, da energia dos íons incidentes, do ângulo de espalhamento em que é feita a detecção e da resolução em energia do sistema de detecção.

Em RBS muitas vezes é necessário utilizar o processo de canalização. Este fenômeno ocorre ao coincidir a direção de incidência do feixe de íons com um eixo cristalográfico do alvo. Quando os íons incidem no sólido em uma direção cristalográfica, pequenas deflexões sucessivas guiam os íons em uma trajetória ondulatória através do canal (Figura 8). Essas deflexões têm origem em espalhamentos com grandes parâmetros de impacto com os átomos do cristal. Esse processo previne colisões de pequeno parâmetro de impacto que resultariam no retroespalhamento dos íons [23-28].

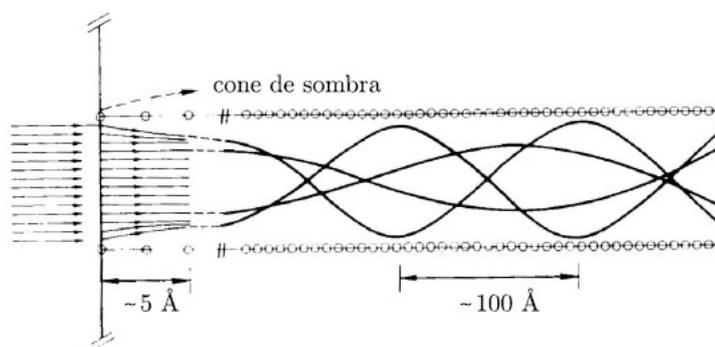


Figura 8: Esquema das trajetórias das partículas incidentes no sólido canalizadas ao longo de um eixo cristalográfico [28].

### 2.3.2 Difração de raios X (XRD)

XRD é um método muito usual em ciência dos materiais, por apresentar-se de forma versátil e precisa. XRD é uma técnica poderosa utilizada para identificar fases cristalinas presentes em materiais. Também tem a possibilidade de analisar a composição, tamanho de grão, tensões residuais [10]. Em filmes finos e multicamadas a espessura pode ser calculada por modificações no arranjo das medições [11].

Esta técnica de caracterização se baseia no fenômeno de difração, que acontece quando uma rede ou obstáculo apresenta uma distância compatível à magnitude do comprimento de onda, resultando em seu espalhamento. Após o espalhamento, as ondas sofrem uma interferência que pode ser construtiva ou destrutiva. A Figura 9 mostra o fenômeno descrito. Os picos encontrados em difratogramas dos materiais analisados são resultados da interferência construtiva entre os raios X espalhados e os planos atômicos do cristal.

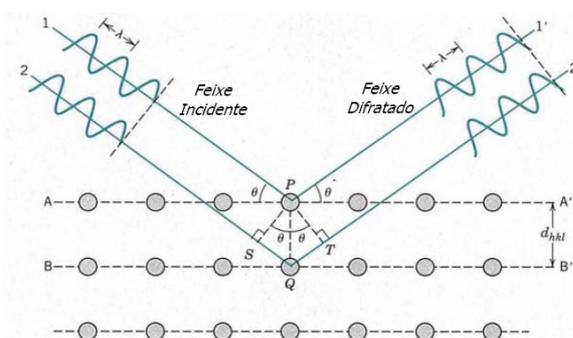


Figura 9 – Representação esquemática do fenômeno de difração de uma onda em uma rede atômica [25].

Os feixes de raios X 1 e 2 que são monocromáticos, paralelos e coerentes incidem nos planos A – A' e B – B'. Estes estão separados por um espaço interplanar correspondente a uma distância  $d_{hkl}$ , sendo que  $h$ ,  $k$  e  $l$  os índices de Miller, que possuem um comprimento de onda  $\lambda$  em um ângulo  $\theta$ . Estes feixes são espalhados pelos átomos P e Q da rede cristalina. Os feixes espalhados representados por 1' e 2' sofrem uma interferência construtiva que tem o mesmo ângulo  $\theta$ . Portanto, para um mesmo número  $n$  de comprimentos de onda, temos:

$$n\lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin\theta$$

conhecida como Lei de Bragg.

A Figura 10 mostra o arranjo de um equipamento de XRD, onde um feixe de raios X incide na amostra e este é detectado pela difração num ângulo de  $2\theta$ . Esta configuração do equipamento é conhecida de  $\theta / 2\theta$ .

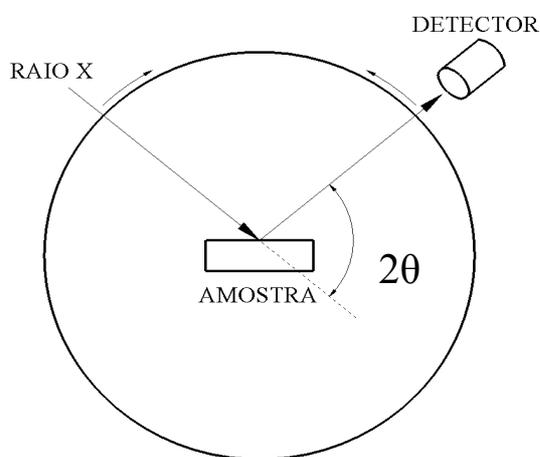


Figura 10 – Arranjo de um equipamento de difração de raios X, adaptado de [15].

A Figura 11 mostra um exemplo de difratograma do VC realizado sobre o silício. Percebem-se no difratograma dois planos cristalinos [(111) e o (200)] característicos do VC com estrutura cúbica de face centrada (cfc) [14].

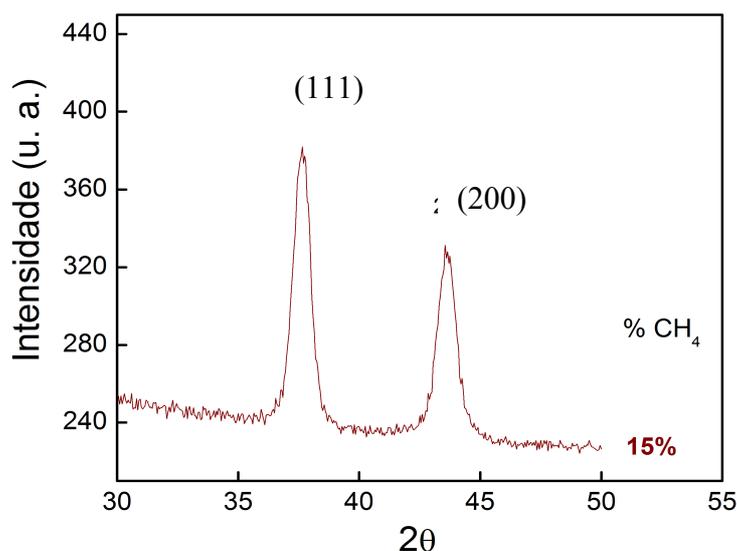


Figura 11 – Difratoograma do VC sobre silício.

Extensas listas de padrões dos difratogramas podem ser encontradas para determinar ou comparar as análises desenvolvidas [29].

Em filmes finos comumente é necessário fazer a difração de raios X com ângulo rasante (GAXRD). Isto se deve ao fato que em ângulos rasantes os raios X percorrerão um maior caminho no filme, evitando que uma grande parcela da radiação o transpasse, por conseguinte, a maior parte da radiação difratada provirá do filme fino.

### 2.3.3 Microscopia de força atômica (AFM)

Em microscópios de força atômica a medida das forças de atração ou repulsão entre a amostra e a sonda que percorre a superfície da amostra gera a imagem. Esta varredura é realizada por um sistema piezoelétrico com deslocamento nos três eixos (x, y e z) e que possui precisão de décimo de Angstrom. Estes deslocamentos são determinados com a mudança da tensão aplicada em cerâmicas piezoelétricas, que são controladas por um circuito de

realimentação responsável em conservar constante a força entre a superfície da amostra e a sonda [24]. A Figura 12 mostra um esquema de análise por AFM.

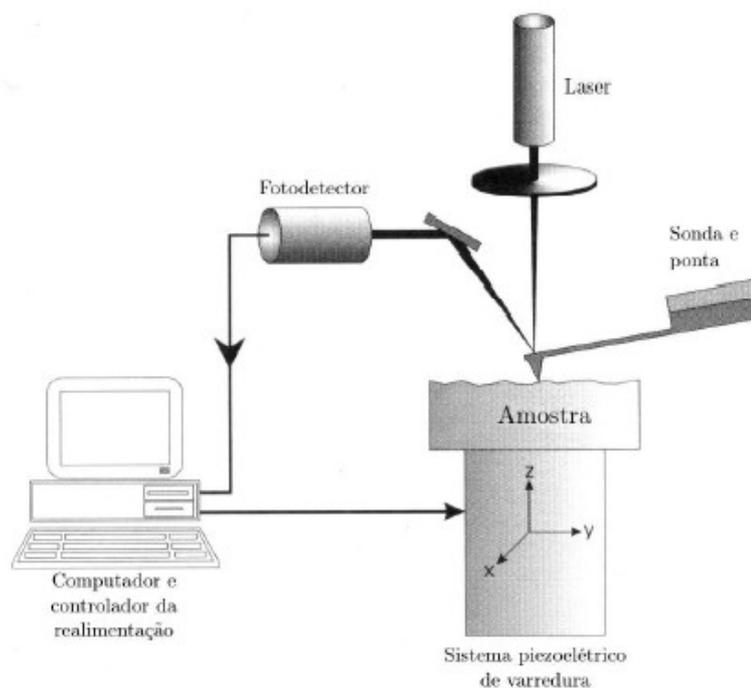


Figura 12 – Esquema de funcionamento de um microscópio de força atômica [24].

A sonda está posicionada em um cantiléver com baixa constante de mola o que permite medições de forças que variam entre  $10^{-9}$  a  $10^{-12}$  N e impede que a superfície da amostra seja danificada. Portanto a interação da sonda com a superfície da amostra gera uma deflexão que é detectada no cantiléver. A determinação da deflexão do cantiléver causada pela topografia da superfície é detectada por um sistema ótico. Este sistema é composto por um feixe de laser focado na ponta do cantiléver e de um fotodetector. Portanto com os dados da deflexão da sonda dos eixos, a imagem é obtida através de um *software* dedicado [24].

### 2.3.4 Microscópio eletrônico de varredura (SEM)

O microscópio eletrônico de varredura (SEM) é empregado em análises de materiais quando o uso do microscópio óptico torna-se inadequado devido a sua baixa resolução.

As diferenças básicas entre o microscópio eletrônico de varredura e o microscópio óptico é que, no primeiro, a varredura da amostra é feita por um feixe de elétrons e a coleta dos dados é realizada por um detector de elétrons, enquanto que no microscópio óptico, é incidido um feixe de luz visível e utiliza-se o olho humano como análise.

No SEM (de filamento de W), os elétrons são gerados através de um filamento que está aquecido em alto vácuo. Posteriormente, estes elétrons são acelerados e incidem em um ponto da amostra, após o feixe varre a superfície da amostra. O feixe interage com a amostra e gera sinais como: retroespalhamento dos elétrons, elétrons secundários ou emissão de fótons. Tanto os elétrons retroespalhados quanto os elétrons secundários são usados para modular o brilho de um tubo de raios catódicos, gerando uma imagem da amostra, que é produzida através da variação de intensidade dos elétrons secundários ou retroespalhados que foram emitidos pela amostra [10].

Convencionalmente, os elétrons retroespalhados e os elétrons secundários são separados de acordo com a energia. Na interação entre elétron e átomo, pode ocorrer uma colisão inelástica, quando ocorre o choque com os elétrons do átomo, ou uma colisão elástica se a colisão for com o núcleo atômico.

Quando a colisão é inelástica com os elétrons, uma parcela da energia do elétron incidente é transferida para outro elétron. Se esta energia ultrapassar a função trabalho do material, pode ocorrer a ejeção do elétron. Se a energia do elétron emitido é inferior a 50 eV, por convenção, denomina-se elétron secundário. A grande parte dos elétrons é gerada nas primeiras camadas nanométricas da superfície [30,31].

Os elétrons retroespalhados possuem alta energia, pois a colisão ocorre com o núcleo do átomo, não ocorrendo significativa perda de energia cinética. Estes elétrons têm energia superior a 50 eV, da ordem de energia do feixe primário. Quando maior o número atômico  $Z$ , maior será o número de elétrons retroespalhados. Quando um feixe de elétrons percorre uma

região de Z pequeno e posteriormente passa por uma região de Z grande, ocorre um aumento do brilho da imagem, pois muda o sinal. A diferença do contraste permite diferenciar os elementos da amostra. Já os elétrons secundários são mais usados para gerar a imagem da amostra [10].

Um esquema de funcionamento de um SEM é mostrado na Figura 13.

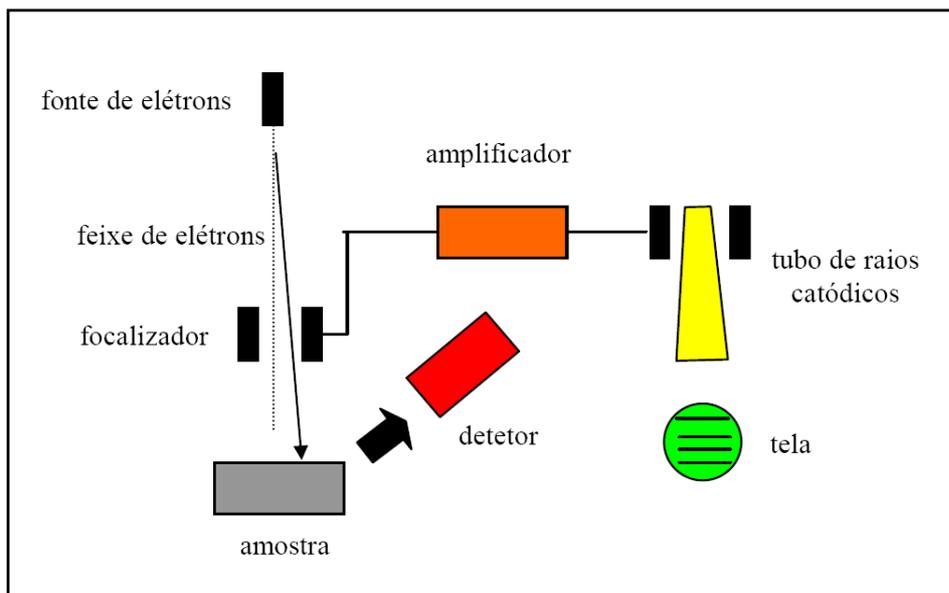


Figura 13 – Representação esquemático dos componentes do SEM [10].

### 2.3.5 Nanodureza

A técnica de nanoindentação é utilizada para determinar propriedades mecânicas de superfícies e filmes finos. Podem-se obter, também, perfis de dureza em profundidade, preparando as amostras para análise em seção transversal. Sua característica fundamental é a possibilidade de estudar as primeiras camadas atômicas, sendo que podem ser realizadas medições que atinjam de 1800 nm até 10 nm de profundidade [32].

Nos sistemas de nanoindentação, as medidas de dureza ocorrem de forma análoga às dos testes mecânicos tradicionais (microdureza): propriedades são obtidas de medidas simples de carga mecânica, deslocamento e tempo. Um penetrador, geralmente com ponta de

diamante, é impulsionado em direção à superfície da amostra, enquanto a carga aplicada e o deslocamento do penetrador são medidos. Os resultados da carga como uma função do deslocamento nos materiais são muito similares, e contêm, aproximadamente, as mesmas informações que são obtidas utilizando um teste de compressão convencional. A grande diferença está na geometria de contato entre o dispositivo de carga (ponta) e a amostra. Nos testes convencionais, a área de contato permanece constante durante todo o ensaio. Já com o indentador, a área se modifica com a penetração [32].

A Figura 14 mostra uma típica curva da profundidade de penetração do indentador como uma função da carga aplicada em uma amostra da liga metálica AISI 316 nitretada.

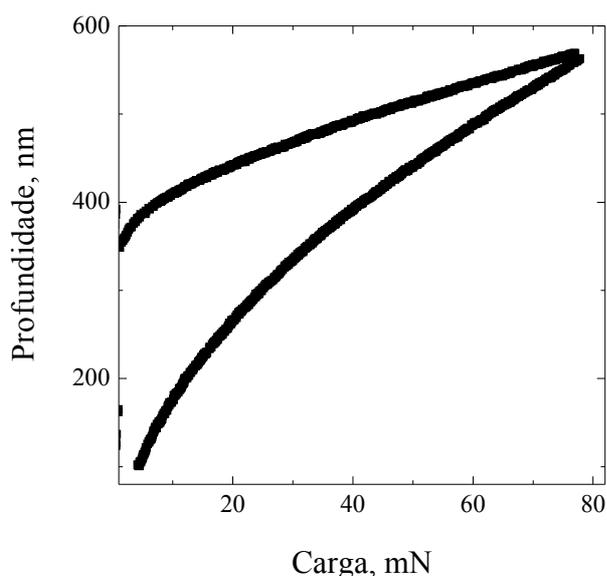


Figura 14 –Típica curva de indentação profundidade vs. carga aplicada de uma amostra nitretada [32].

O principal objetivo de medidas de nanoindentação é a determinação das propriedades de deformação plástica dos materiais, principalmente da dureza ( $H$ ) e do módulo de elasticidade ( $E$ ) de filmes finos ou de camadas superficiais de sólidos. Em uma medida de nanodureza, uma força (carga)  $P$  é aplicada a um indentador (uma ponta de diamante com uma determinada forma) em contato com a superfície da amostra. Geralmente isto é feito em

três etapas. Inicialmente, a carga é aplicada com uma taxa pré-determinada até atingir um valor Máximo  $P_{max}$ . Feito isto, a força é mantida constante por um determinado intervalo de tempo, permitindo assim a acomodação do material. Em uma última etapa, a carga sob controle é retirada ficando impressa sua marca na amostra (impressão residual).

Baseada no grau da indentação, esta pode ser classificada como elástica, totalmente plástica ou elástica-plástica. Na Figura 15 estão esquematizadas estas respostas em curvas carga-descarga, vistas lateral e em profundidade, das indentações resultantes com uma ponta de diamante tipo Berkovich.

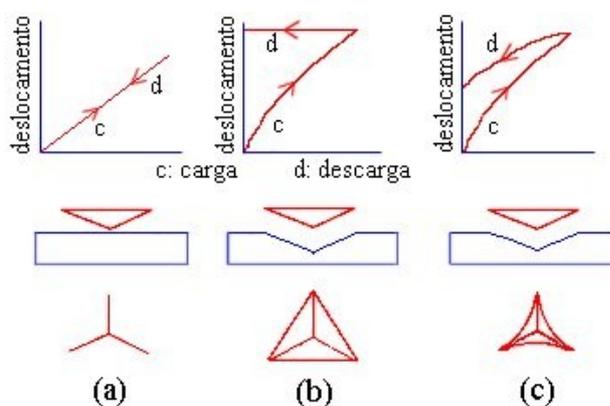


Figura 15 - De acima para baixo: curvas carga – descarga, indentação e marcas resultantes na superfície para amostras: (a) elástica, (b) totalmente plástica e (c) elástica-plástica [32].

Durante todo o processo de indentação a profundidade de penetração da ponta é medida em função da carga aplicada  $P$ . Exemplos típicos de curvas de profundidade versus carga são mostrados na Figura 16 para duas amostras: alumínio e quartzo fundido. Vemos que esta última mostra uma pronunciada recuperação elástica enquanto que o alumínio apresenta uma forte deformação plástica.

As cargas aplicadas em materiais não muito duros são da ordem de mN. Para materiais extremamente duros a força pode se estender até alguns Newtons. No limite a aplicação da

indentação pode ser feita contra uma amostra de diamante obtendo-se nesse caso a transformação diamante-grafite.

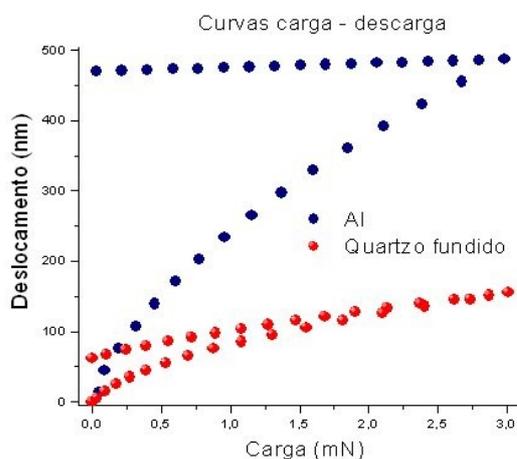


Figura 16 - Curvas carga–descarga para alumínio e quartzo fundido com iguais forças aplicadas [32].

Observamos que quando a carga é removida do indentedor, o material tende a retornar à sua forma original. Todavia, muitas vezes ele é impedido de fazê-lo devido a deformações plásticas sofridas durante o processo de carga (como no caso do Al, Figura 16). Entretanto, devido à relaxação das tensões elásticas do material, pode ocorrer um certo grau de recuperação (como no quartzo fundido). A análise desta recuperação elástica após a retirada da carga fornece uma estimativa do módulo de elasticidade da amostra.

Um indentedor ideal do tipo *Berkovich* é uma pirâmide de três lados com cada lado formando um ângulo de  $65,3^\circ$  com um plano normal à base da pirâmide (neste caso triangular ainda que poderia ser quadrado também) ou  $76,84^\circ$  com a altura. Como mostrado na Figura 17, podemos relacionar a área que deixaria uma indentação totalmente plástica com a profundidade de penetração  $h$ :

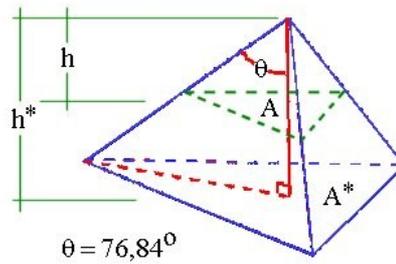


Figura 17 - Pirâmide tipo Berkovich no caso ideal. Na realidade a ponta tem um raio de curvatura que deve ser menor de 100 nm para obter medidas de indentação adequadas [32].

$$\frac{A^*}{h^{*2}} = \frac{A}{h^2} = 23,76 \rightarrow A = 23,76 \cdot h^2 \quad (\text{A-I})$$

pois  $A^* = (\sqrt{3}/4) \cdot (2h^* \tan(76,84^\circ) \text{Sen}(60^\circ))^2$ .

Nesta discussão nos baseamos nos parâmetros definidos na Figura 18 para deduzir as relações de determinação da dureza pelo método de Oliver e Pharr [33]. Esta corresponde ao caso geral de indentação elástica-plástica representada na Figura 15 (c).

Diferentes profundidades são associadas a uma determinada indentação. Entre estas temos:

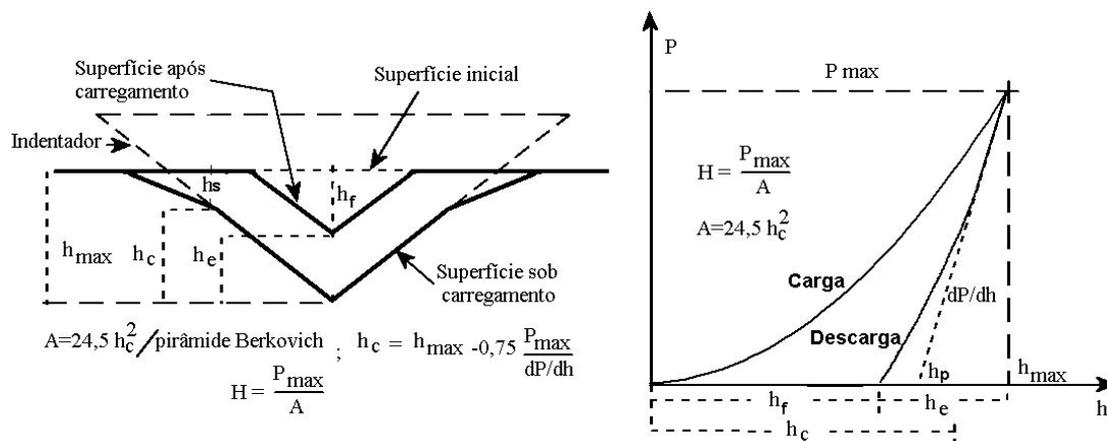


Figura 18 - Parâmetros utilizados para a dedução das relações que determinam a dureza de um material [33].

$h_f$ : profundidade de impressão residual (depois da recuperação elástica),

$h_c$ : profundidade de contato (em que o indentador está realmente em contato com o material),

$h_s$ : profundidade de depressão da amostra ao redor do indentador ( $h_s = h - h_c$ ),

$h_{max}$ : profundidade de penetração do indentador,

$h_p$ : profundidade por extrapolação.

Como na realidade, um material não é perfeitamente plástico e a ponta do indentador não é ideal, ao invés da expressão (A-I), a área projetada se relaciona com a profundidade de contato através da expressão:

$$A = A(h_c) = 24,5h_c^2 + C_1h_c^1 + C_2h_c^{1/2} + C_3h_c^{1/4} + C_4h_c^{1/8} + \dots \quad (\text{A-II})$$

Uma vez conhecida a profundidade de contato  $h_c$  (também conhecida como profundidade plástica) definida na Figura 18 e a geometria do indentador, determina-se a área projetada  $A$ , isto é, a área da indentação quando  $P = P_{max}$ .

Com isto, pode-se então obter a dureza do material usando a equação:

$$H = \frac{P_{max}}{A} \quad (\text{A-III})$$

É interessante comentar que na prática, devido a imperfeições e ao desgaste do indentador, a relação entre a profundidade de contato e a área projetada deve ser determinada periodicamente em um material (normalmente quartzo) com  $H$  e  $E$  conhecidos.

A análise dos resultados obtidos com o indentador *Berkovich* (o tipo mais comumente empregado) é geralmente feito usando o método desenvolvido por *Oliver e Pharr* e que teve sua origem em um modelo inicialmente desenvolvido por *Doerner e Nix* [33]. Neste método o

efeito de indentadores não perfeitamente rígidos é levado em consideração com a introdução do chamado módulo elástico reduzido  $E_r$ , definido pela equação:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu_s^2}{E_s} + \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} \quad (\text{A-IV})$$

em que  $\nu_s$  e  $\nu_i$  são, respectivamente, as razões de Poisson (definida como a razão entre as deformações específicas transversal e longitudinal) da amostra e do indentador respectivamente e  $E_i$  é o módulo de Young do indentador. No nosso caso, com uma ponta de diamante,  $E_i = 1141$  GPa e  $\nu_i = 0,07$ .

Ainda segundo Oliver e Pharr, a profundidade de contato está relacionada à profundidade máxima por:

$$h_c = h_{\max} - 0,75 \frac{P_{\max}}{S} \quad (\text{A-V})$$

onde a grandeza  $S$ , denominada rigidez do material, é obtida a partir da inclinação da porção inicial da curva de descarga (Figura 18) ou seja,

$$S = \frac{dP}{dh} \quad (\text{A-VI})$$

para o qual é feito o ajuste da curva de descarga mediante:  $P = \alpha (h - h_f)^m$  com  $\alpha$  e  $m$  como parâmetros de ajuste. Com isto, uma vez determinado  $h_c$ , pode-se obter a área projetada  $A$  e então determinar a dureza do material através da expressão (A-IV).

Finalmente, o módulo reduzido pode ser obtido a partir da expressão:

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2\sqrt{A}} S \quad (\text{A-VII})$$

### 2.3.6 Teste de desgaste

Pino no disco é um dos vários tipos de ensaio de desgaste, onde duas espécies são requeridas. O primeiro consiste em um pino de raio conhecido que é posicionado perpendicularmente em relação a um disco. Uma esfera rígida de aço ou de um material cerâmico como a alumina ou carbeto de silício, frequentemente utilizados como pinos. Usualmente, este pino se mantém estático enquanto a disco gira de forma rotacional. O plano do disco pode ser orientado de forma horizontal ou vertical. A Figura 19 mostra a representação esquemática do ensaio de pino no disco.

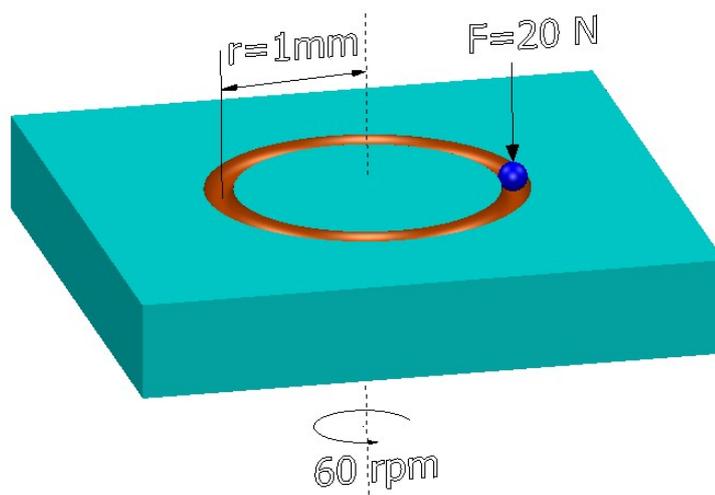


Figura 19 – Representação esquemática de ensaio pino no disco.

O pino é pressionado contra o disco através de um carregamento específico por meio de um braço ou por uma alavanca presa por um peso. Outros carregamentos também são usados como hidráulicos e pneumáticos. Os dados dos testes de desgaste pela perda de volume do disco e do pino são computados separadamente. A quantidade de desgaste é determinada através de técnicas metroológicas. Em alguns casos o teste de desgaste é medido através do volume desgastado pela distância de escorregamento.

A quantidade desgastada depende de muitos fatores como a força do carregamento aplicada, as características da máquina, a velocidade de deslizamento e as propriedades do material. Os testes de pino no disco não reproduzem todas as condições que podem ser experimentadas. Não há certeza que a taxa de desgaste se comportará de maneira pré-determinada sobre diferentes condições [34].

### 2.3.7 Perfilometria

A perfilometria é uma técnica aplicada para determinar o perfil de uma superfície através do deslizamento de uma ponta de diamante sobre a mesma. A ponta pode acompanhar a topografia da superfície sobre a qual se está deslizando. A Figura 20 mostra um exemplo destes perfis e as informações que podem ser obtidas.

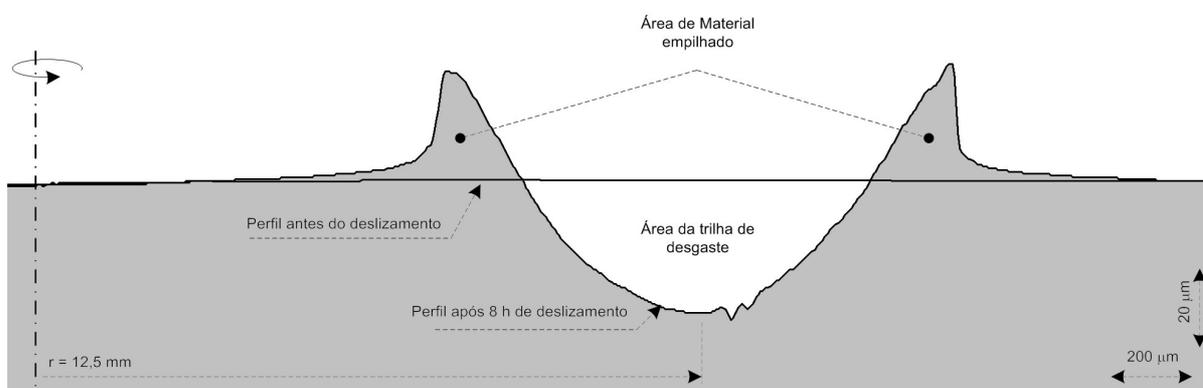


Figura 20 – Perfil topográfico antes e após deslizamento [35].

A área situada abaixo da linha do perfil inicial pode ser denominada como área da trilha de desgaste ( $A_{td}$ ) e a área acima como área do material empilhado ( $A_{me}$ ). Uma vez considerado que a área ( $A_{td}$ ) é constante em todo o perímetro da trilha, o volume de desgaste pode ser calculado através da seguinte expressão: ( $V_{td} = 2\pi.r.A_{td}$ ), onde  $r$  é o raio de deslizamento conforme mostrado na Figura 20 [35].

### 3 Métodos e técnicas

#### 3.1 Deposição dos filmes finos de VC

As deposições dos filmes de carbeto de vanádio (VC) deste trabalho foram realizadas em um equipamento de PVD *magnetron sputtering*. Este equipamento foi projetado e construído pela equipe do Laboratório de Engenharia de Superfícies e Tratamento Térmico (LESTT) da Universidade de Caxias do Sul (UCS). A Figura 21 apresenta o equipamento PVD utilizado. Foi usado um alvo de vanádio (V) e metano ( $\text{CH}_4$ ) como gás reativo de fonte de carbono. Os filmes de VC foram depositados sobre substrato de silício e sobre aço AISI H12 temperado e revenido com dureza de 750 HV. A Tabela I mostra os parâmetros de deposição mudando a proporção Ar –  $\text{CH}_4$  realizados a uma temperatura de 25°C. A Tabela II apresenta os parâmetros de deposição variando a temperatura e com a porcentagem de  $\text{CH}_4$  constante. Na Tabela III, são mostrados os parâmetros de deposição variando o tempo para determinar a taxa de deposição. Na Tabela IV estão os parâmetros utilizados para avaliar os ensaios mecânicos de resistência ao desgaste. A Tabela V mostra os parâmetros usados de deposição mudando a proporção Ar –  $\text{CH}_4$  realizados a uma temperatura de 450°C.



Figura 21 - Equipamento de deposição de filmes finos por PVD-*Magnetron Sputtering* no LESTT da UCS.

**Tabela I. Parâmetros de deposição dos filmes finos variando relação Ar/CH<sub>4</sub> a 25°C.**

<b>Parâmetros</b>	
Pressão de base (mbar)	$1,6 \times 10^{-6}$
Pressão de trabalho (mbar)	$5 \times 10^{-3}$
Tempo de deposição (min)	20
Potência (W)	100
Corrente (A)	173
Temperatura (°C)	25
Proporção de CH <sub>4</sub> (%)	7 – 17

**Tabela II. Parâmetros de deposição dos filmes finos variando a temperatura e CH<sub>4</sub> constante.**

<b>Parâmetros</b>	
Pressão de base (mbar)	$2,1 \times 10^{-7}$
Pressão de trabalho (mbar)	$5 \times 10^{-3}$
Tempo de deposição (min)	20
Potência (W)	100
Corrente (A)	173
Temperatura (°C)	100-500
Proporção de CH <sub>4</sub> (%)	15

**Tabela III. Parâmetros de deposição dos filmes finos variando o tempo para determinação da taxa de deposição.**

<b>Parâmetros</b>	
Pressão de base (mbar)	$1,0 \times 10^{-6}$
Pressão de trabalho (mbar)	$5 \times 10^{-3}$
Tempo de deposição (min)	5-60
Potência (W)	100
Corrente (A)	173
Temperatura (°C)	450
Proporção de CH <sub>4</sub> (%)	15

**Tabela IV. Parâmetros de deposição dos filmes finos para ensaio mecânico de resistência ao desgaste.**

<b>Parâmetros</b>	
Pressão de base (mbar)	$2,0 \times 10^{-6}$
Pressão de trabalho (mbar)	$5 \times 10^{-3}$
Tempo de deposição (h)	1-4
Potência (W)	100
Corrente (A)	173
Temperatura (°C)	450
Proporção de CH <sub>4</sub> (%)	15

**Tabela V. Parâmetros de deposição dos filmes finos variando relação Ar/CH<sub>4</sub> a 450°C.**

<b>Parâmetros</b>	
Pressão de base (mbar)	$2,5 \times 10^{-6}$
Pressão de trabalho (mbar)	$5 \times 10^{-3}$
Tempo de deposição (min)	20
Potência (W)	100
Corrente (A)	173
Temperatura (°C)	450
Proporção de CH <sub>4</sub> (%)	12-42

### 3.2 Caracterização dos filmes finos

Os filmes de VC foram depositados sobre substratos de silício monocristalino com orientação (100) e sobre aço AISI H12. O estudo da estrutura cristalina e a possível presença de carbono tipo grafite dos filmes de VC foram realizados mediante análises de difração de raios X em ângulo rasante de 2° em um Difratorômetro de Raios X marca Shimadzu D-6000, utilizando radiação CuK<sub>α</sub> (U=40kV e I=30mA) na UCS. Por outro lado, a possível presença de carbono amorfo foi estudada por espectroscopia Raman realizada no Laboratório de Revestimentos protetores do Departamento de Física da PUC-Rio através do equipamento Ntegra Spectra da marca NT-MDT. A composição, estequiometria, espessura e densidade dos filmes de VC foram estudadas mediante a técnica de espectrometria de retroespalhamento Rutherford (RBS). O equipamento utilizado para estas análises é um acelerador Tandem de 3 MV do Instituto de Física da UFRGS. A morfologia e topologia dos filmes foram estudadas por AFM na PUC-Rio e por microscopia eletrônica de varredura em um SEM marca Shimadzu SM – 550 na UCS. Os ensaios de nanodureza dos revestimentos foram realizados em um equipamento TI 900 TriboIndenter da marca Hysitron na PUC-Rio. Os testes tribológicos de desgaste dos revestimentos foram feitos através da técnica de pino no disco no Laboratório de Microanálise da UFRGS e por perfilometria da trilha desgastada. A perfilometria foi realizada no Laboratório de Laser e Óptica da UFRGS.

## 4 Resultados e Discussões

### 4.1 Obtenção do VC cristalino

Na primeira etapa, os experimentos foram direcionados para a otimização da cristalinidade, a estequiometria dos filmes e a determinação da taxa de deposição. A Figura 22 apresenta a evolução dos difratogramas dos filmes finos de VC (incidência rasante de  $2^\circ$ ) como uma função da composição da mistura gasosa a temperatura de  $25^\circ\text{C}$ .

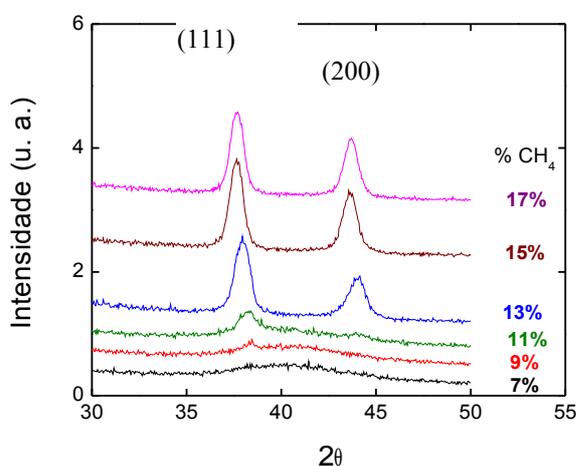


Figura 22 - Difratogramas do filmes de VC em função da composição da mistura gasosa.

Após análise dos difratogramas da Figura 22 conclui-se que a baixas proporções de  $\text{CH}_4$ , o filme é altamente amorfo (alargamento dos picos) e só a partir de 13% de  $\text{CH}_4$  é que dois picos bem definidos aparecem. Eles são atribuídos à estrutura cfc do VC [14]. Por conseguinte, a proporção ótima para a formação de um filme estequiométrico de VC é 85% de Ar e 15% de  $\text{CH}_4$  a temperatura de  $25^\circ\text{C}$  (compara-se com padrão da bibliografia que não é apresentado aqui). A Figura 23 apresenta a evolução dos difratogramas dos filmes finos de VC como uma função da temperatura de deposição. É importante destacar que a estrutura cristalina do tipo cúbica de face centrada se mantém e a relação de intensidades da difração nos planos (111) e (200) muda com a temperatura.

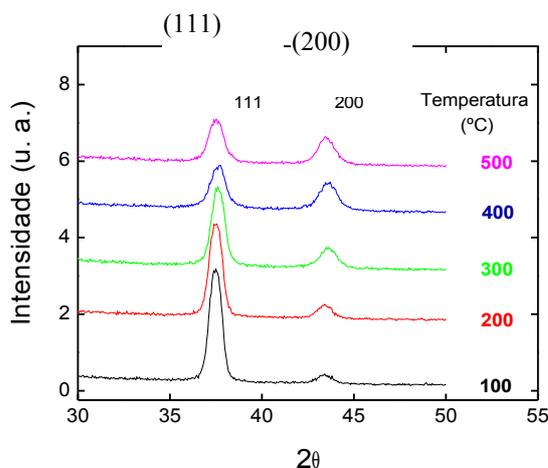


Figura 23 - Difratomogramas dos filmes de VC em função da temperatura de deposição.

## 4.2 Taxa de deposição do VC

Mediante estudos de RBS foram caracterizadas as espessuras, estequiometria e composição dos filmes de VC. Com base nas análises, determinou-se a taxa de deposição e a espessura dos filmes como uma função da temperatura de deposição conforme mostrado na Figura 24a e Figura 24b, respectivamente. A espessura varia linearmente com o tempo (Figura 24a) a uma taxa de  $0,70 \mu\text{m/h}$  e verificou-se que não há variação significativa da espessura com a temperatura, dentro do erro experimental, conforme mostrado na Figura 24b.

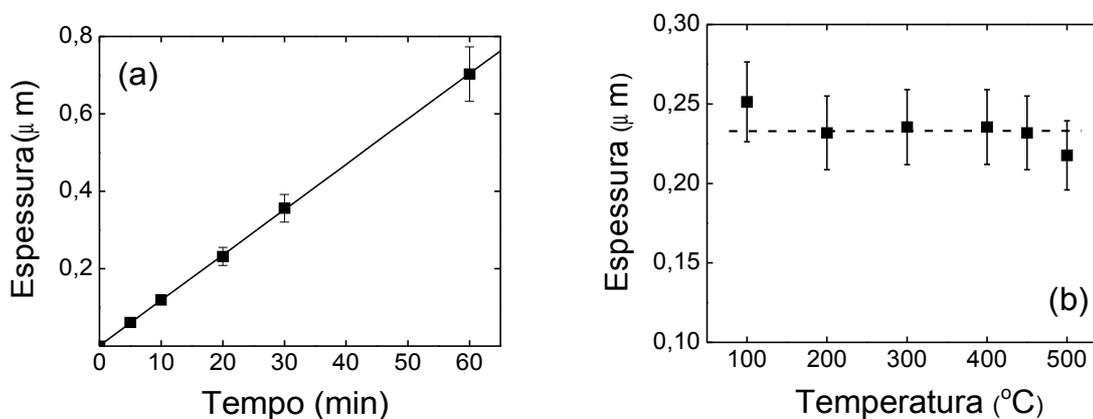


Figura 24 - a) Taxa de deposição do VC depositado b) Variação da espessura com a temperatura.

### 4.3 Estequiometria do VC

A Figura 25 apresenta a evolução da estequiometria dos filmes VC evidenciando a relação atômica C/V como uma função da temperatura de deposição. É clara a tendência de queda do conteúdo de carbono nos filmes de VC com o aumento da temperatura de deposição.

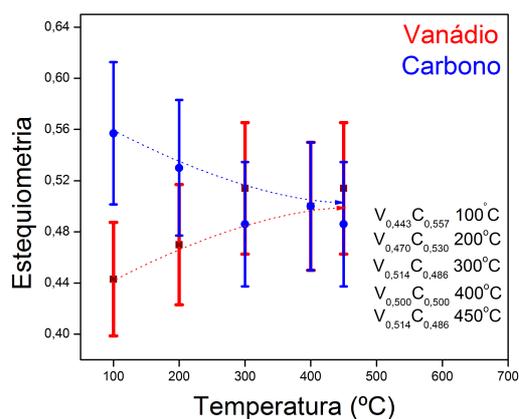


Figura 25 - Variação da estequiometria em função da temperatura.

### 4.4 Análise da presença de grafite

Análises de XRD foram realizadas para detectar a possível presença de grafite no filme de VC (100°C). A Figura 26a mostra a análise realizada de XRD enquanto que a Figura 26b mostra a ficha padrão da grafite através do Powdercell (simulado com a mesma radiação  $\text{CuK}_\alpha$  utilizada nos experimentos). Conclui-se que não foi possível verificar C tipo grafite.

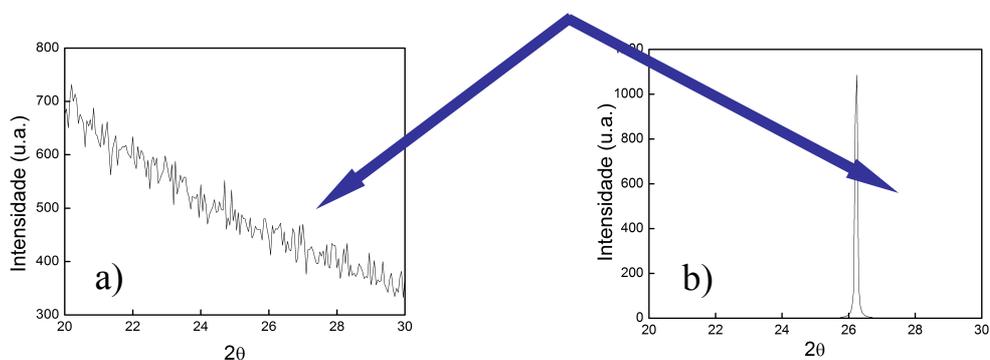


Figura 26 - a) Difratograma do VC (100°C) b) Ficha padrão da grafite no Powdercell.

## 4.5 Análise da presença de carbono amorfo

Foram realizadas análises de espectroscopia Raman nos filmes de VC para detectar a presença de carbono amorfo. Os filmes analisados foram obtidos dos parâmetros de deposição da Tabela II. A Figura 27a mostra que a região analisada não detecta a presença de carbono amorfo conforme identificado na Figura 27b em uma região entre 1200 e 1750  $\text{cm}^{-1}$  [32]. As duas bandas da Figura 27b estão associadas a uma estrutura desordenada (D) e a grafite (G). Portanto, os átomos de carbono permanecem em solução sólida na estrutura cristalina do carbeto de vanádio.

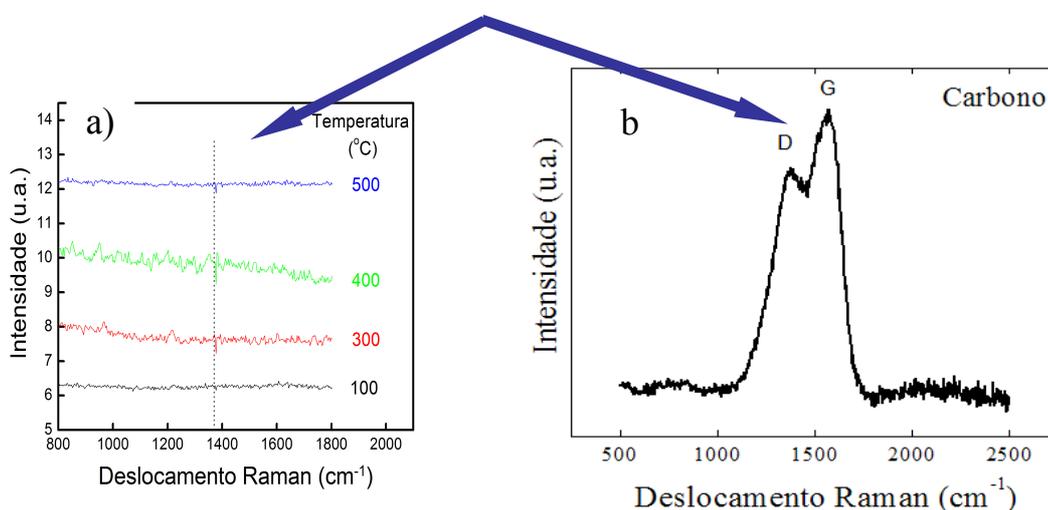


Figura 27 - a) Espectros Raman variando temperatura de deposição do VC b) Espectro Raman de carbono amorfo típico [32].

## 4.6 Morfologia da superfície do filme fino de VC

Através de experiências por AFM foram estudadas as morfologias da superfície dos filmes finos de VC. A Figura 28 mostra o resultado obtido para diferentes temperaturas de deposição.

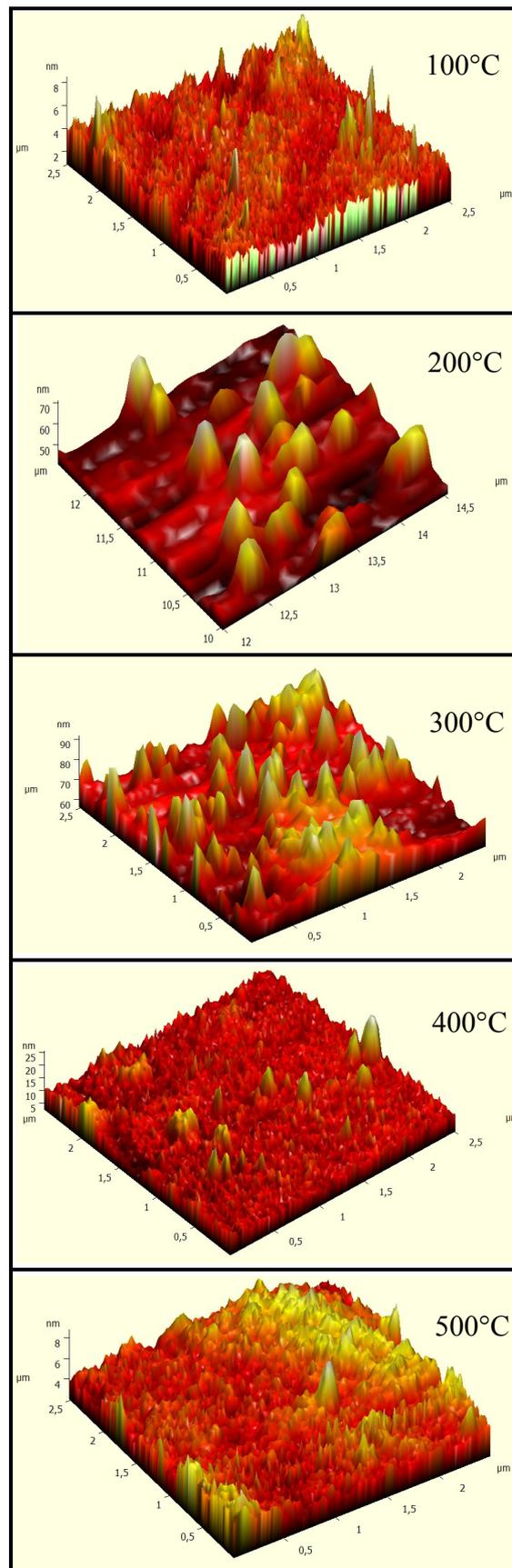


Figura 28 – Morfologia da superfície do VC variando a temperatura de deposição.

A análise topográfica das imagens 3D obtidas por AFM permitem quantificar a rugosidade da superfície do filme fino de VC. A rugosidade medida é a Ra, que é definida como a média aritmética dos valores absolutos do perfil médio entre os vales e os picos.

A Figura 29 mostra a relação entre a rugosidade e a temperatura de deposição obtida por AFM. Percebe-se que a 100 °C a rugosidade é baixa, porém ocorre um aumento até 300°C e posteriormente decai a 400 °C e 500 °C.

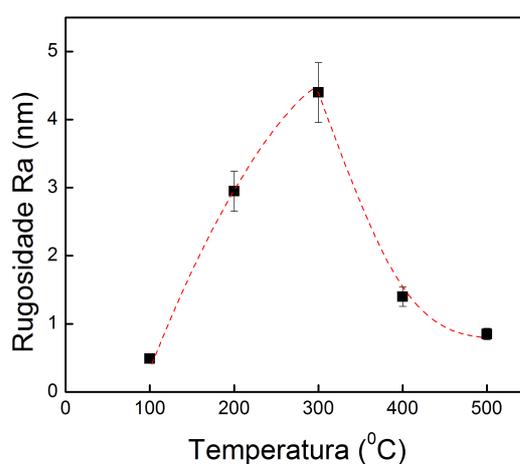


Figura 29 – Rugosidade Ra da superfície do VC variando a temperatura de deposição.

A Figura 30 mostra a imagem realizada através do SEM com 1 hora de deposição. Podemos concluir que a espessura da camada depositada converge com os resultados obtidos da análise de RBS.

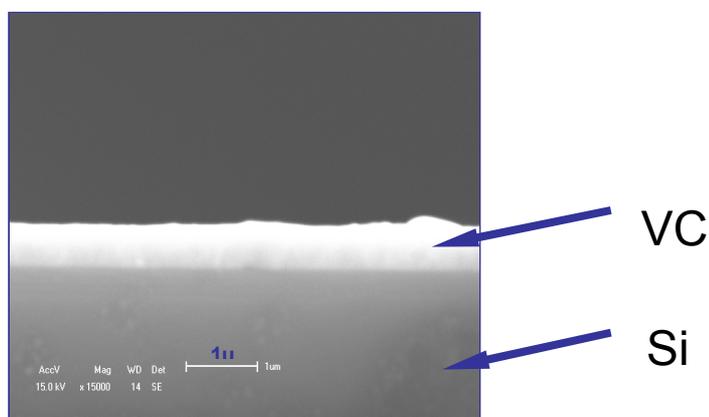


Figura 30 – Morfologia de filme de VC por microscopia eletrônica de varredura.

#### 4.7 Simulações dos difratogramas e interpretações das mudanças estruturais

A mudança na composição reativa do plasma modifica a cristalinidade e fases presentes no VC. A Figura 22 mostra que a mistura 85 % Ar – 15 % CH<sub>4</sub> fornece um composto de estrutura cúbica centrada nas faces (cfc) do tipo NaCl [14,36]. A taxa de deposição obtida por RBS dos filmes finos de VC é de 0,70 μm/h. A espessura de deposição não muda, dentro do erro experimental da técnica, com a temperatura de deposição. A partir da Figura 23, percebeu-se que quanto maior a temperatura, a razão entre as intensidades do pico (111)/(200) diminui, aproximando-se ao padrão de uma estrutura VC estequiometria (1:1) do tipo cfc com os carbonos nos interstícios octaédricos da rede. A Figura 31 mostra a razão das intensidades dos planos (111)/(200) em relação ao padrão encontrado na literatura. Essa tendência fornece uma importante informação do mecanismo de formação do filme de VC com a temperatura.

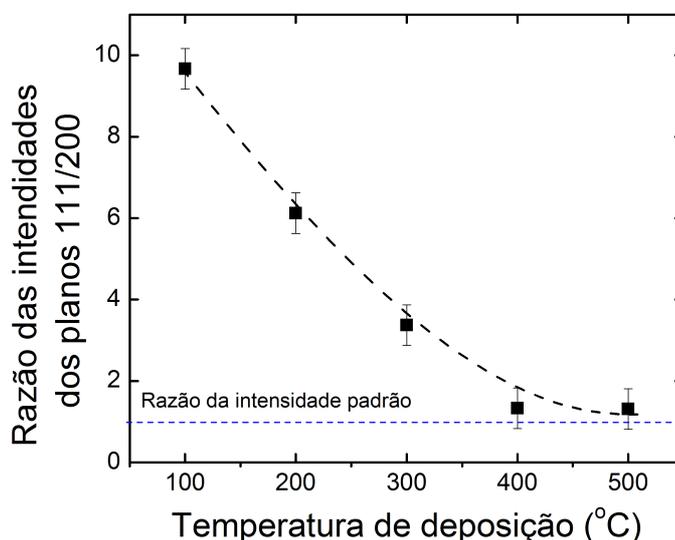


Figura 31 - Razão das intensidades dos planos (111)/(200) em função da temperatura.

A intensidade dos picos de difração depende da interferência construtiva espalhada pelos átomos (essencialmente os elétrons) que constitui cada plano atômico [37]. Portanto, a intensidade dos picos aumenta conforme cresce a concentração atômica em cada plano. Em

uma estrutura cfc, os planos (111) e (200) são intersectados pelos sítios intersticiais tetraédricos e octaédricos, respectivamente. Nas observações experimentais, a razão da intensidade dos picos (111)/(200) varia com a temperatura do substrato, que poderia ser explicado pela troca dos átomos de carbono entre ambos sítios intersticiais.

Através do programa Powdercell 2.4 [38], foram simuladas as razões das intensidades dos picos (111)/(200) para estequiometrias encontradas na análise de RBS. A Tabela VIa e VIb, mostram os resultados obtidos para os carbonos nas posições tetraédrica e octaédrica respectivamente. A Tabela VIc, mostra as simulações quando existe uma mistura de carbono nas posições tetraédricas e octaédricas. Pode-se observar que os picos (111) são mais intensos quando os carbonos estão na posição tetraédrica. Quando é introduzido energia ao sistema através do aumento da temperatura, esses carbonos migram para posições octaédricas, resultando em um melhor equilíbrio na razão das intensidades dos planos cristalinos (111)/(200). A Figura 32a e a Figura 32b, mostram a ilustração dos carbonos localizados em posições tetraédricas e octaédricas respectivamente.

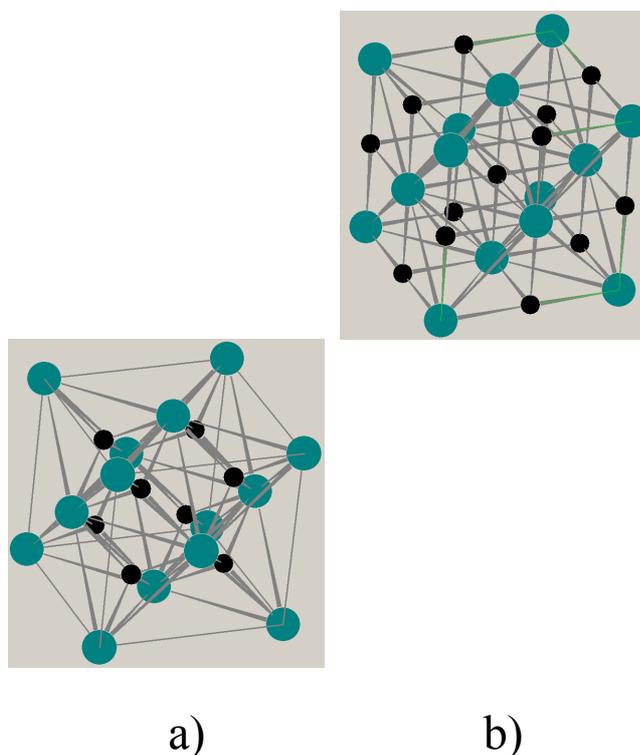


Figura 32 – a) carbono em posição tetraédrica b) carbono em posição octaédrica.

**Tabela VIa. Simulações tetraédricas através do programa Powdercell.**

Simulação tetraédrica			
Áreas			
(111)	(200)	Razão (111)/(200)	Estequiometria
3120	816	3,823529412	$V_{0,400}C_{0,600}$
3080	924	3,333333333	$V_{0,500}C_{0,500}$

**Tabela VIb. Simulações octaédricas através do programa Powdercell.**

Simulação octaédrica			
Áreas			
(111)	(200)	Razão (111)/(200)	Estequiometria
1679,57	1821,36	0,922151579	$V_{0,500}C_{0,500}$
2164,57	1933,7	1,119392874	$V_{0,540}C_{0,460}$

**Tabela VIc. Simulações das misturas tetraédricas e octaédricas através do programa Powdercell.**

Simulação da mistura tetraédrica e octaédrica			
Áreas			
(111)	(200)	Razão (111)/(200)	Estequiometria
3059,1	1316,4	2,322608234	$V_{0,500}C_{0,500}$
2736,8	1461,4	1,873082732	$V_{0,455}C_{0,555}$

Essas simulações permitem interpretar que a baixas temperaturas os carbonos estão alojados majoritariamente em interstícios tetraédricos, e que eles migram para posições octaédricas à medida que a temperatura aumenta. Os processos que envolvem plasma se desenvolvem fora do equilíbrio termodinâmico e, por um lado, a baixa temperatura congela o sistema evitando a formação de fases termodinamicamente mais estáveis. Por outro lado, o aumento da temperatura provoca uma agitação na rede cristalina que aumenta a mobilidade das espécies que formam a estrutura do VC, o que facilita a criação de uma fase termodinamicamente mais estável (VC com estrutura cfc e carbono nas posições octaédricas). Uma outra observação importante é que o conteúdo de carbono nos filmes de VC diminui com o aumento da temperatura. A agitação térmica aumenta a frequência de vibração das espécies de carbono, o que aumenta a probabilidade de saída do carbono quando o sistema procura o equilíbrio termodinâmico. A Figura 33a mostra o comportamento dos picos de

difração simulados pelo Powdercell em relação ao difratograma obtido por XRD da Figura 33b.

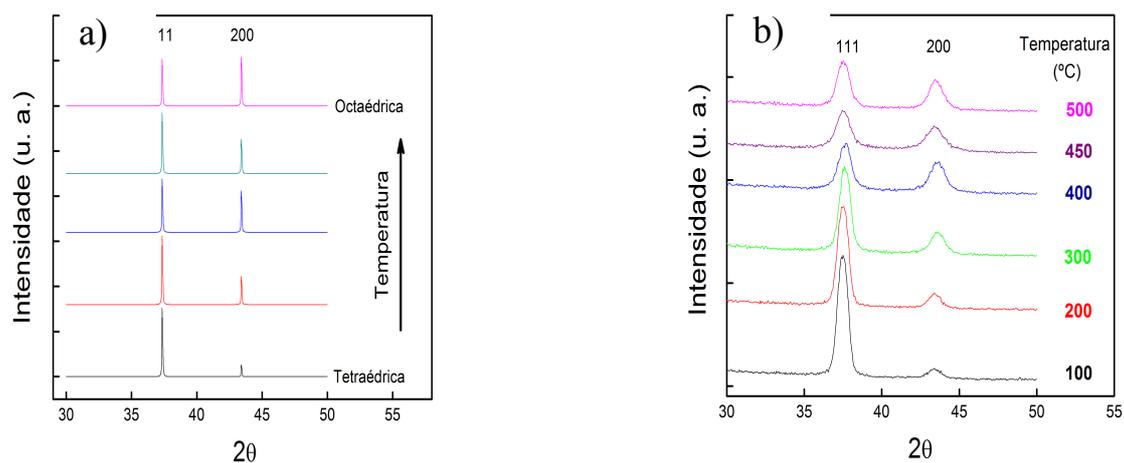


Figura 33 - a) Simulação através do Powdercell b) XRD dos filmes de VC em função da temperatura.

A razão das intensidades  $I_{111}/I_{200}$  calculadas através da simulação do Powdercell é significativamente menor que a encontrada no processo experimental. Isto pode ser entendido devido à simulação estar baseada em um modelo que quantifica somente o número de elétrons em cada átomo e não considera as ligações químicas [38]. Contudo, a densidade eletrônica pode mudar as intensidades associadas com a interferência construtiva nos planos (111) e (200). O alto grau de ligações covalentes no VC, bem como a alta eletronegatividade do carbono quando comparado com o vanádio contribui na alta densidade eletrônica perto dos átomos de carbono. Conseqüentemente, a razão das intensidades experimentais  $I_{111}/I_{200}$  previstas foram maiores em relação à simulação quando mais átomos de carbono ocupam os sítios tetraédricos.

Além disso, as interações do orbital 2p do carbono com o orbital  $3d_{xy}$ ,  $3d_{xz}$  e  $3d_{yz}$  do vanádio formam ligações covalentes nos sítios intersticiais tetraédricos [38,39]. Estas ligações

químicas provêm energia suficiente para estabilizar a estrutura final. De fato, um átomo somente poderá ocupar uma posição intersticial (carbono em nosso caso) se o seu tamanho for compatível com o espaço disponível na rede principal dos átomos (vanádio em nosso caso). Usando um modelo clássico de empacotamento para calcular a razão dos raios atômicos em estruturas tetraédricas e octaédricas, temos que para uma estrutura tetraédrica a razão entre os raios (carbono/vanádio) deve ser entre 0,225 e 0,414 [41]. Já para uma estrutura octaédrica, esta razão varia entre 0,414 e 0,732. Considerando que o parâmetro de rede para o VC estequiométrico é de  $a = 0,418$  nm [39], o raio do vanádio deve ser 0,148 nm. Portanto, o raio do carbono é 0,07 nm [42]. Então, a razão entre os raios é de 0,474. Rigorosamente, a razão entre os raios sugere uma posição octaédrica para o átomo de carbono. Contudo, na maioria dos casos o modelo clássico é aplicado em composições iônicas, ao passo que o VC é uma mistura de composição covalente e metálica, onde a elevada dureza, o elevado ponto de fusão (propriedades covalentes) e condutividade elétrica (propriedade metálica) coexiste no mesmo material [39]. Além do que, existe uma diferença de apenas 14% entre 0,414 (valor limite da transição tetraédrica para octaédrica) e 0,474. No caso dos sítios tetraédricos, a superposição do orbital do carbono 2p com o orbital do vanádio  $3d_{xy}$ ,  $3d_{xz}$  e  $3d_{yz}$  formam ligações covalentes [40]. Assim, a energia envolvida que resulta das ligações covalentes pode estabilizar esta diferença e o carbono pode ocupar ambos os sítios tetraédricos e octaédricos. Conseqüentemente, os átomos de carbono não criam um stress local maior e o parâmetro estrutural se mantém inalterado.

## **4.8 Propriedades mecânicas**

### **4.8.1 Nanodureza**

A Figura 34 apresenta a evolução da dureza dos filmes de VC como uma função da variação da composição de  $\text{CH}_4$  a uma temperatura de  $25^\circ\text{C}$ .

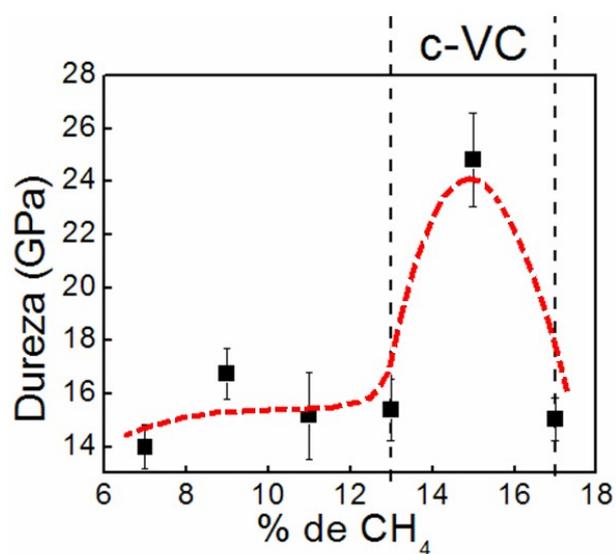


Figura 34 - Evolução da dureza dos filmes de VC como uma função da composição de  $\text{CH}_4$  a  $25^\circ\text{C}$ .

A dureza dos filmes finos de VC permanecem com valores próximos de 15 GPa até uma mistura de 13% de metano. Porém esta dureza se eleva na faixa transitória destacada na figura acima quando o filme torna-se estequiométrico com uma estrutura cristalina cúbica de face centrada (c-VC). A máxima dureza encontrada foi de 24,82 GPa com uma mistura gasosa de 15% de metano depositado em temperatura ambiente.

A Figura 35 mostra o comportamento da dureza dos filmes finos de VC depositados com 15% de metano variando a temperatura.

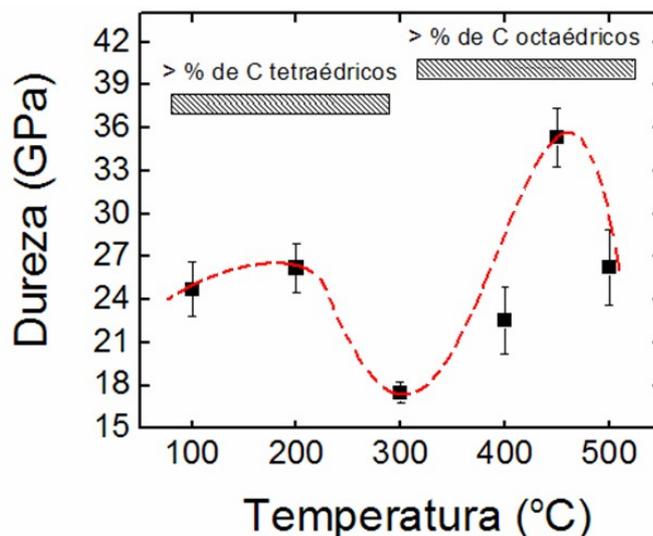


Figura 35 - Evolução da dureza dos filmes de VC como uma função da temperatura.

Os valores de dureza também se alteram em função de temperatura de deposição. Entre 100°C e 200°C os valores obtidos são semelhantes, com uma leve tendência de aumento da dureza. Na faixa que compreende de 200°C a 300°C, conforme tracejado na figura acima, o filme perde dureza. Esta perda de dureza pode estar relacionada com a maior rugosidade do filme fino de VC analisado por AFM da Figura 29. Já acima de 300°C ocorre um aumento significativo na dureza, atingindo sua máxima a 450°C com dureza de 35,32 GPa. Conforme discutido anteriormente, os carbonos intersticiais migram de posições tetraédricas para posições octaédricas quando ocorre o aumento da temperatura de deposição. Isto é percebido também nos valores de dureza obtidos, onde os maiores valores de dureza encontrados estão situados nos filmes de VC onde os carbonos intersticiais estão localizados em sítios octaédricos.

#### 4.8.2 Ensaio tribológicos

As análises de nanodureza mostram que o maior valor de dureza foi atingido à temperatura de 450°C. A estrutura cfc do VC com carbonos em posições octaédricas possui a melhor resistência à deformação plástica.

Para os ensaios tribológicos de pino no disco, foram utilizados filmes finos de VC obtidos a 450°C sobre aço AISI H12. O tempo de deposição foi mudado visando estudar a influência da espessura do filme na resistência a este tipo de desgaste. Os parâmetros do ensaio estão apresentados na Tabela VII.

**Tabela VII. Parâmetros de ensaio do teste em pino do disco.**

Parâmetros	
Pino	Alumina (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
Diâmetro do pino (mm)	4
Disco	VC sobre aço H12 e H12
Tempo de ensaio (min)	30
Carga (N)	20
Rotação (RPM)	60

Após os ensaios de pino no disco foram obtidas as perfilometrias das trilhas desgastadas para os diferentes tempos de deposição. Vale destacar que esta série de amostras foi realizada utilizando um diferente cilindro de CH<sub>4</sub>, vide Apêndice I, onde está apresentada a caracterização por XRD e nanodureza destes filmes.

A Figura 36 mostra a perfilometria do filme fino de VC sobre aço AISI H12 realizado em um tempo de duas horas nas condições de deposição conforme Tabela V.

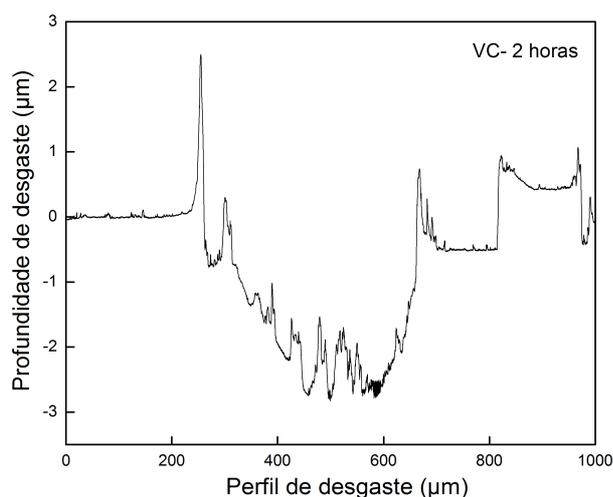


Figura 36 – Resultado da perfilometria em 2 horas.

A Figura 37 mostra a variação da profundidade do desgaste em função do tempo de deposição do filme fino de VC.

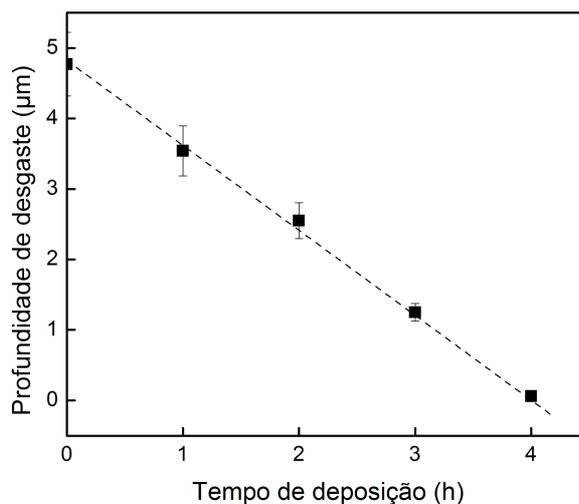


Figura 37 – Variação da profundidade de desgaste em função de tempo de deposição.

A Figura 38 mostra a variação do volume da trilha de desgaste em função do tempo de deposição do filme fino de VC.

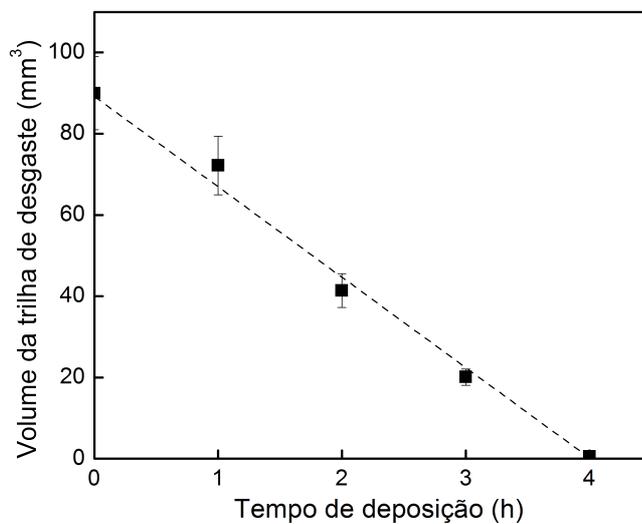


Figura 38 – Variação do volume da trilha de desgaste em função de tempo de deposição.

Pode-se concluir que a espessura mínima para evitar este tipo de desgaste nas condições especificadas é de  $2,8\mu\text{m}$  (4 horas de deposição).

## 5 Conclusões

Neste trabalho foram estudadas as propriedades estruturais e mecânicas do carbetto de vanádio (VC) obtido por *magnetron sputtering* reativo, onde se utilizou o gás CH<sub>4</sub> como fonte de C.

Proporções baixas de metano na câmara (menor a 13 %), e a temperatura ambiente (25°C), geram filmes altamente amorfos. Acima dessa proporção, uma fase cristalina do tipo cúbica de face centrada (cfc) é obtida. Além do mais, esta estrutura cristalina se mantém em filmes depositados a 15 % de CH<sub>4</sub> e temperatura variável de deposição (100°C a 500°C). Por outro lado, a intensidade do plano cristalino (111) decresce comparada com a intensidade do plano (200) conforme o aumento da temperatura. Notou-se que a espessura do revestimento não se altera em relação ao aumento da temperatura. A taxa de deposição nas condições de trabalho é de 0,70 µm/h.

A estequiometria do filme fino de VC é dependente da temperatura. A temperaturas baixas é rico em carbono e tende à estequiometria 1:1 a temperaturas entre 450°C e 500°C. Análises de DRX e espectroscopia Raman mostram que o excesso de carbono está em solução sólida formando parte da estrutura cristalina cfc do VC. Ligando estes fatos experimentais com a mudança nas intensidades dos planos (111) e (200) do VC é possível inferir que os carbonos estão dispostos em sítios diferentes dentro da estrutura cristalina a diferentes temperaturas de deposição.

Com o auxílio de simulações realizadas no *software* Powdercell constatou-se que em baixas temperaturas os carbonos estão alojados, em sua maioria, em sítios intersticiais tetraédricos, enquanto que o aumento da temperatura ocasiona a migração dos carbonos para sítios intersticiais octaédricos. Isto ocorre devido à agitação da rede cristalina que promove a criação de uma fase termodinamicamente mais estável (VC com estrutura cfc e carbono nas

posições octaédricas). Também se conclui que os carbonos podem ocupar sítios tetraédricos ou octaédricos na rede cristalina do carbeto de vanádio sem ocasionar uma tensão local maior, mantendo inalterado o parâmetro de rede.

Na realização dos ensaios mecânicos de nanodureza, pode-se concluir que o VC de estrutura cristalina do tipo cfc possui a maior dureza. A temperatura ambiente (25°C) se atinge uma dureza de 25 GPa. Esta dureza pode ser otimizada com a temperatura de deposição. A melhor condição para a obtenção de um filme fino de VC de alta dureza (aproximadamente 35 GPa) é a uma temperatura 450°C (15 % CH<sub>4</sub>) aonde se mantém uma estrutura cristalina tipo cfc e com carbonos em posições octaédricas. Isto pode ser atribuído pelo fato dos carbonos migrarem para posições octaédricas, conferindo uma maior resistência à deformação plástica frente os carbonos que estão alojados em sítios intersticiais tetraédricos a uma temperatura de 25°C. O estudo da topologia da superfície do VC a temperatura variável mostra que uma rugosidade (Ra) elevada diminui a dureza do filme.

Ensaio tribológicos de pino no disco variando o tempo de deposição mostraram o comportamento do filme fino frente ao desgaste. Observa-se que a variação da profundidade de desgaste ou o volume removido está associado ao tempo de deposição do revestimento. Pode-se concluir que a espessura mínima do filme fino para evitar este tipo de desgaste nas condições especificadas é de 2,8µm (4 hr de deposição).

Finalmente, um fator relevante é o conteúdo de oxigênio na câmara. O mecanismo de formação do filme fino de VC depende fortemente da concentração de oxigênio. O cilindro mais impuro, ou seja, que contém uma maior quantidade de O<sub>2</sub> não forma diretamente VC com estrutura cúbica de face centrada. Estes filmes passam por uma estrutura V<sub>2</sub>C, depois para uma estrutura (h-VC) até atingirem uma estrutura do tipo (c-VC).

## 6 Referências

- [1] Engineering, Metals Handbook: Surface. **ASM International Handbook Committee**. 1994. Vol. 5.
- [2] Gopal, Sandhya.; Shivpuri, Rajiv. **Production Evaluation of Coatings and Surface Treatments for Die Casting Dies**. Die Casting Enginner. Março/Abril 2000.
- [3] Lipatnikov, V. N.; et al. **Effects of vacancy ordering on structure and properties of vanadium carbide**. Jornal of alloys and compounds 261 (1997) 192-197.
- [4] Zhao, Zhiwei.; et al. **Phase evolution during synthesis of vanadium carbide (V8C7) nanopowders by thermal processing of the precursor**. Vacuum 82 (2007) 852-855.
- [5] Mattox, Donald M. **Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing**. – Society of Vacuum Coaters – Albuquerque – New Mexico, 1998.
- [6] Pierson, Hugh O. **Handbook of Chemical Vapor Deposition: Principles, Technology and Applications**. – 2ª Edição – Technology & Industrial Arts. 1999.
- [7] Handhawa, H. **Review of Plasma-Assisted Deposition Process**. – Thin Solid Films 196 (1991) 329-349.
- [8] Arai, T.; Harper, Steven. **ASM Handbook**. Materials Park, v.4, p.448, 1991.
- [9] Shah, Swapnil V.; Dahotre, Narendra B. **Laser surface-engineered vanadium carbide coating for extended die life**. Journal of Materials Processing Technology 124 (2002) 105-112.
- [10] Tentardini, E.K. **Construção de um equipamento de deposição tipo *magnetron sputtering* e sua caracterização através da deposição de filmes finos de metais e compósitos**. Tese de mestrado, PPGEM, 119p, 2000.

- [11] Hübler, R. **Revestimentos Protetores com Filmes Finos de TiN e Multicamadas de Ti/TiN**. Porto Alegre, 1994. 201f. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Física, UFRGS, 1994.
- [12] Wu, Xiaoyan.; et al. **Microstructure and mechanical properties of vanadium carbide coatings synthesized by reactive magnetron sputtering**. Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials, no prelo, 2008.
- [13] Chicco, B.; Borbidge, W. E.; Summerville, E. **Experimental study of vanadium carbide and carbonitride coatings**. Materials science & engineering. 266 (1999) 62-72.
- [14] Aouni, A.; et al. **Search for New Materials in Sputtered  $V_{1-x}C_x$  Films**. Thin Solid Films 469-470 (2004) 315-321.
- [15] Aguzzoli, Cesar. **Transporte atômico e reação química em nanoestruturas TiN e TiN/Ti em aço nitretado a plasma**. 2008. Dissertação (Mestrado em Materias). Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul.
- [16] Freund, L. B.; Suresh, S. **Thin film materials. stress, defect formation and surface evolution**. s.l. : Cambridge University Press, 2003.
- [17] Auciello, O.; Engermann, J. **Multicomponent and Multilayered Thin Films for Advanced Microtechnologies: Techniques, Fundamentals and Devices**. Germany: Klumer Academic Publishers, 1992. 633p.
- [18] Bunshad, R.F. **Deposition Technologies for Films and Coatings**. USA: Noyes Publications, 582p, 1982.
- [19] Froehlich, André Ronaldo. **Tratamento Superficial Duplex com TiN e CrN de Aços Ferramenta da Classe AISI H13 para Matrizes de Injeção de Ligas de Alumínio**. 2003. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais), UFRGS, Porto Alegre.
- [20] Arai, T.; Glaser, H.M. **Substrate Selection for Tools Used with Hard Thin Film Coatings**. Metalforming, jun. 1998.

- [21] Cuomo, J. J.; Rossnagel, S. M.; Kaufman, H. **Handbook of ion beam processing technology: principles, deposition, film modification, and synthesis**. New Jersey : Noyes Publications, 1989.
- [22] Kelly, P. J.; Arnell, R. D. **Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications**. *Vacuum*. 2000, Vol. 56.
- [23] Chu, W. K.; Mayer, J. W.; Nicoletk, M.-A. **Backscattering spectrometry**. New York: Academic Press, 1978.
- [24] Miotti L. **Transporte atômico e incorporação de oxigênio em filmes de HfSiO e HfSiON depositados sobre Si**. Dissertação de Mestrado, UFRGS, 2004.
- [25] Blando, E. **Estudo, Desenvolvimento e Caracterização de Revestimentos do tipo Super-rede de Dureza**. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais), UFRGS, Porto Alegre.
- [26] Grant, W. A. **Rutherford backscattering spectrometry**. In: **J. W. Walls Methods of surface analysis**. Cambridge: Cambridge University Press, 1988.
- [27] Goldstein, H. **Classical mechanics**. 2 ed. Reading: Addison-Wesley, 1980.
- [28] Felman, L. C.; Mayer, J. W.; Picraux, S. T. **Materials analysis by ion channeling**. New York: Academic Press, 1982.
- [29] Percharsky, V. K.; Zavalij, P. Y. **Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials**. New York : Springer, 2005.
- [30] Wachtman, J.B. **Characterization of Materials**. USA: Manning Publications Co., 1993.480p.
- [31] Brundle, C.R.; Evans, C. A.; Wilson, S. **Encyclopedia of Materials Characterization**. USA: Butterworth-Heinemann 1992. 749p.

- [32] Figueroa, C.A. **Propriedades microscópicas e macroscópicas de superfície em ligas ferrosas implantadas com nitrogênio**. Tese (doutorado em ciências). IFGW-UNICAMP, 2004.
- [33] Oliver, W. C.; Pharr, G. M. **An improved technique for determining hardness and elastic-modulus using load and displacement sensing indentation experiments**. Journal of materials research. 7 (1992) 1564.
- [34] ASTM – American Society of Test and Materials. **G99 – 95a: Standard test method for wear testing with a pin-on-disk apparatus**. USA, 2000.
- [35] Leite, M. V.; et al. **Relação entre as propriedades tribológicas e a microestrutura do aço ABNT H13 nitretado por plasma pulsado**. VI encontro da cadeia de ferramentas, moldes e matrizes. São Paulo, 2008.
- [36] Liao, M. Y.; et al. **Deposition of vanadium carbide thin films using compound target sputtering and their field emission**. J. Vac. Sci. Technol. A 23, 1379p, 2005.
- [37] Kittel, C. **Introduction to Solid State Physics, 7<sup>th</sup>Ed., John Wiley & Sons Inc.**, New York, 1996.
- [38] Kraus, W.; Nolze, G. **PowderCell for Windows**. Version 2.4, 2000.
- [39] Benco, L. **Crystal orbital schemes for solids. Titanium and vanadium monocarbides and mononitrides**. Solid State Communications. 94 (1995) 861.
- [40] Didziulis, S. V.; Butcher, K. D.; Perry, S. S. **Small cluster models of the surface electronic structure and bonding properties of titanium carbide, vanadium carbide, and titanium nitride**. Inorganic Chemistry. 42 (2003) 7766.

[41] Mahan, B. M.; Myers, R. J. **University Chemistry, Addison-Wesley Publishing Company**. New York, 1987.

[42] Slater, J. C. J. **Atomic Radii in crystals**. Journal of chemical physics. 41 (1964) 3199.

## 7 Apêndice I

A Figura 39 mostra a análise dos gases realizada com os diferentes cilindros de metano. Observa-se que o cilindro 2 contém mais oxigênio em relação ao cilindro 1.

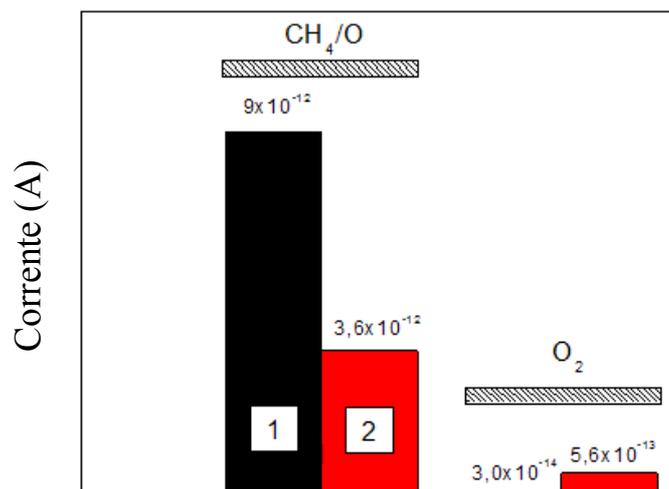


Figura 39- Análise de gases com diferentes cilindros de metano.

A Figura 40 mostra a evolução dos difratogramas alterando a proporção de Ar - CH<sub>4</sub> depositados a uma temperatura de 450 °C com o cilindro 2 de CH<sub>4</sub>.

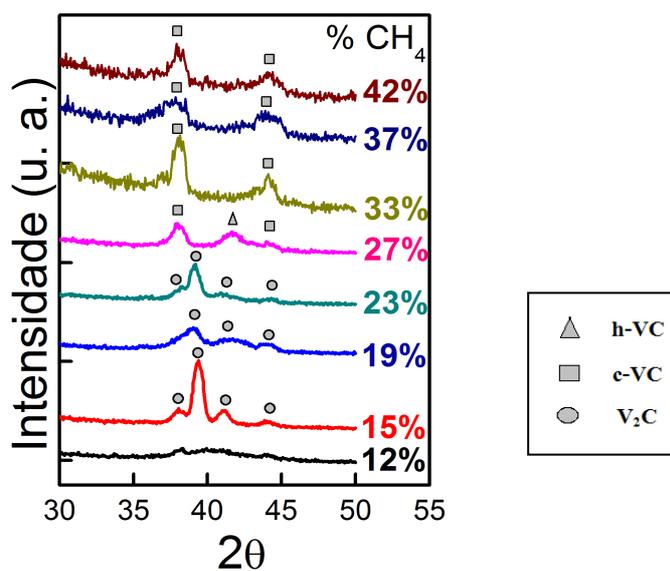


Figura 40- Difratogramas do filme de VC em função da composição da mistura gasosa com CH<sub>4</sub>.

Nesta Figura 41 é mostrada a evolução das diferentes fases cristalinas presentes no filme fino [12]. Com a mistura pobre em  $\text{CH}_4$ , a fase cristalina observada é  $\text{V}_2\text{C}$  num sistema cristalino ortorrômbico. Com o aumento do percentual de 27% de  $\text{CH}_4$ , coexistem VC num sistema cristalino cúbico (c-VC) e hexagonal (h-VC). Conforme aumenta o percentual de  $\text{CH}_4$ , apenas os picos (111) e (200) são observados, o sistema cristalino torna-se somente cúbico e um filme de (c-VC) é formado.

A Figura 41 apresenta a evolução da dureza dos filmes de VC (com o cilindro 2 de  $\text{CH}_4$ ) em função da variação da composição de  $\text{CH}_4$ . Nota-se que a dureza tem variação até 27% de  $\text{CH}_4$  devido a mudança da estrutura cristalina, porém, a partir desta composição a dureza se mantém uniforme devido ao filme tornar-se com estrutura cúbica do tipo (c-VC).

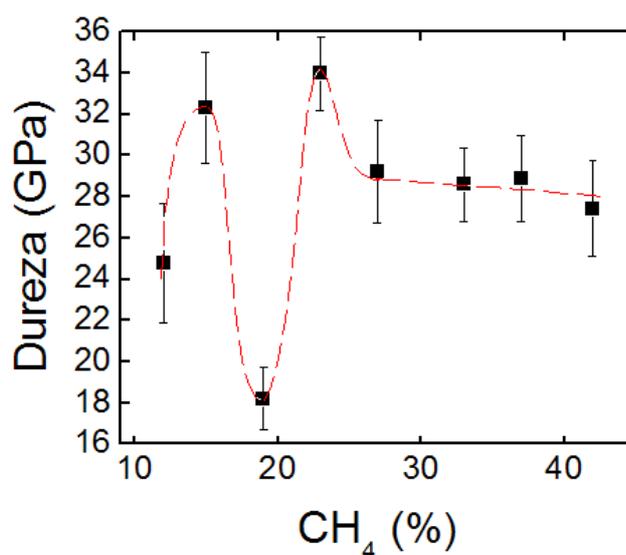


Figura 41- Evolução da dureza dos filmes de VC em função da composição de  $\text{CH}_4$ .

É possível perceber que a mudança do mecanismo de formação dos filmes finos de VC depende da pureza do gás presente, basicamente do conteúdo de  $\text{O}_2$  (pressão parcial na câmara). Uma maior pressão de  $\text{O}_2$  não forma diretamente VC com estrutura cfc, e sim, passa por uma estrutura  $\text{V}_2\text{C}$ , depois para uma estrutura (h-VC), finalmente chegando numa

estrutura cristalina (c-VC) do tipo cfc. Portanto, os resultados de XRD bem como de nanodureza sofreram alterações frente aos resultados encontrados com o cilindro de metano 1.

## 8 Anexo I

### Produtividade científica

#### *Artigos em revistas internacionais indexadas (com peer-review)*

2. Portolan, E.; et al. “**Electronic structure and mechanical properties of plasma nitrided ferrous alloys**” *Applied Surface Science*, no prelo, (2009).

1. Portolan, E.; et al. “**Carbon occupancy of interstitial sites in vanadium carbide films deposited by direct current reactive magnetron sputtering**” *Thin Solid Films*, submetido, (2009).

#### *Trabalhos em conferências internacionais*

1. Portolan, E.; et al. “**Carbon occupancy of interstitial sites in vanadium carbide films deposited by reactive magnetron sputtering**” *36<sup>th</sup> International Conference of Metallurgical Coatings and Thin Films*, San Diego – USA, Abril, (2009).