



UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL

PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO

COORDENADORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO *STRICTU SENSU*

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS
MATERIAIS**

**DEPOSIÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS DE NITRETO DE TITÂNIO
PARA APLICAÇÕES DECORATIVAS**

Gustavo Caberlon Lain

Caxias do Sul, 2014

Gustavo Caberlon Lain

DEPOSIÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS DE NITRETO DE TITÂNIO
PARA APLICAÇÕES DECORATIVAS

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

Orientador: Prof. Dr. Carlos Alejandro Figueroa

Caxias do Sul, 2014

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

L186d Lain, Gustavo Caberlon 1987-
Deposição e caracterização de filmes finos de nitreto de titânio para
aplicações decorativas. - 2014.
72 f. : il. ; 30 cm

Apresenta bibliografia.
Dissertação (Mestrado) – Universidade de Caxias do Sul, Programa
de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais, 2014.
Orientador: Prof. Dr. Carlos Alejandro Figueroa.

1. Filmes finos. 2. Nitreto de titânio. 3. Materiais - Testes. I. Título.

CDU 2.ed.: 661.56

Índice para o catálogo sistemático:

1. Filmes finos	661.56
2. Nitreto de titânio	661.882'041
3. Materiais - Testes	620.1

Catálogo na fonte elaborada pela bibliotecária
Nicole Tirello Acquolini – CRB 10/2297

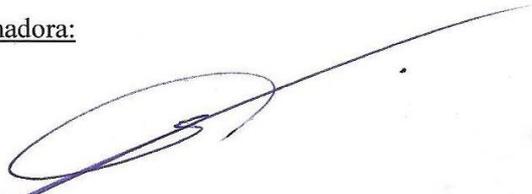
“Deposição e Caracterização de Filmes Finos de TiN para Aplicações Decorativas”.

Gustavo Caberlon Lain

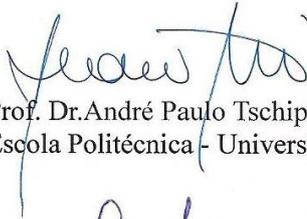
Dissertação de Mestrado submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Materiais da Universidade de Caxias do Sul, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais, Área de Concentração: Processamento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

Caxias do Sul, 28 de agosto de 2014.

Banca Examinadora:



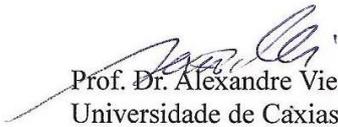
Prof. Dr. Carlos Alejandro Figueroa (orientador)
Universidade de Caxias do Sul



Prof. Dr. André Paulo Tschiptschin
Escola Politécnica - Universidade de São Paulo



Profa. Dra. Maria Cristina Moré Farias
Universidade de Caxias do Sul



Prof. Dr. Alexandre Viecelli
Universidade de Caxias do Sul

AGRADECIMENTOS

À Deus, por tudo.

Aos meus pais, Romeu Lain e Joanete Caberlon Lain pelo amor e apoio incondicional.

Ao meu professor, orientador e amigo, Dr. Carlos Alejandro Figueroa, pela orientação, acompanhamento e apoio sem os quais este trabalho não poderia ser realizado.

À minha namorada, Juliana Zilli, pelo amor, carinho, companheirismo e apoio nos momentos de dificuldade.

À Universidade de Caxias do Sul, pela disponibilização dos laboratórios e equipamentos.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela bolsa disponibilizada.

Aos meus colegas e amigos Marcia Freisleben, Stevan Scussel Tomiello, Felipe Cemin e Caren Menezes, pelo auxílio, orientação e companheirismo durante a execução deste trabalho.

E a todos os colegas e amigos que contribuíram para que este trabalho fosse realizado da melhor forma possível.

“Que importa o que erraste? Não haveria verdade nos outros sem o teu erro próprio. E assim colaboraste na harmonia da vida. Se no mundo houvesse só uma cor, não haveria sequer essa cor.”

Vergílio Ferreira

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	15
1.1. Objetivos	17
1.1.1. Objetivo Geral.....	17
1.1.2. Objetivos Específicos	17
1.2. Deposição a Plasma por Arco Catódico	17
1.2.1. Evaporação por arco catódico	18
1.2.2. Processo de deposição por arco catódico	20
1.2.3. Nucleação e crescimento do filme	22
1.2.4. Formação da intercamada.....	24
1.3. Filmes finos de Nitreto de Titânio (TiN).....	27
1.3.1. Estrutura e morfologia	27
1.3.2. Intercamada filme-substrato.....	29
1.3.3. Riscamento de Filmes Finos de TiN	30
1.4. Métodos de Caracterização	31
1.4.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	31
1.4.2. Difração de raios X.....	33
1.4.3. Espectroscopia por descarga luminescente (GD-OES)	34
1.4.4. Nanoindentação	35
1.4.5. Esclerometria linear.....	36
2. MATERIAIS E MÉTODOS.....	37
2.1. Preparação de Amostras.....	37
2.2. Deposição dos filmes de TiN	37
2.3. Caracterização dos filmes finos	40
2.3.1. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	40
2.3.2. Difração de Raios X.....	40
2.3.3. GD-OES.....	41
2.3.4. Nanoindentação	41
2.3.5. Esclerometria linear.....	43
3. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	45
3.1. Variação da tensão de polarização aplicada na deposição da intercamada ...	45
3.1.1. Estrutura e Morfologia dos Filmes	45

3.1.2.	Estrutura Cristalina	46
3.1.3.	Composição Química	49
3.1.4.	Dureza em Escala Nanométrica.....	52
3.1.5.	Carga Crítica de Mudança de Regime de Deformação.....	53
3.2.	Variação da Temperatura de Deposição dos Filmes	56
3.2.1.	Estrutura e Morfologia dos Filmes	56
3.2.2.	Estrutura Cristalina	58
3.2.3.	Composição Química	60
3.2.4.	Dureza em Escala Nanométrica.....	63
3.2.5.	Carga Crítica de Mudança de Regime de Deformação.....	65
4.	CONCLUSÕES	67
5.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	69
6.	REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.....	70

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Formação de gotícula em filme [35].....	18
Figura 2: Formação de arcos na superfície de um cátodo de alumínio [35].....	19
Figura 3: Representação de um equipamento de deposição por arco catódico [9].....	20
Figura 4: Representação do processo de deposição por arco catódico [15].	22
Figura 5: Nucleação e crescimento do filme [35].....	24
Figura 6: Diferentes tipos de interface [15].	25
Figura 7: Modelo de estruturas por zonas de Thornton [14].....	28
Figura 8: Análise de carga crítica para deformação plástica em filme de TiN [25].	31
Figura 9: Esquematização de um microscópio eletrônico de varredura [30].	32
Figura 10: Difração de raios-x pelos planos de uma estrutura cristalina [31].	33
Figura 11: Esquema de funcionamento de um GD-OES.....	35
Figura 12: Equipamento para deposição de filmes de TiN.....	38
Figura 13: GD-OES instalado no LACASUNE da UCS	41
Figura 14: <i>Nanotest-600</i> instalado no LACASUNE da UCS	42
Figura 15: Aparato para realização de ensaios de Nanoindentação.....	42
Figura 16: Força normal aplicada nos ensaios de esclerometria linear. O gráfico em questão refere-se à primeira trilha da amostra de número 1.	43
Figura 17: Trilhas da amostra 3 formadas no ensaio de esclerometria linear.....	44
Figura 18: Imagem de MEV em seção transversal da amostra 3.	45
Figura 19: Difractogramas de amostras depositadas sob diferentes tensões de polarização na intercamada de Ti.	47
Figura 20: Composição química <i>versus</i> profundidade da amostra 5	49
Figura 21: Relação de sinal de GD-OES N/Ti para as amostras depositadas com tensão de polarização variando de 0 V a 300 V	50
Figura 22: Perfil do sinal de oxigênio presente no filme conforme tensão de polarização	51
Figura 23: Intensidade do sinal de oxigênio na intercamada de Ti e nos filmes de TiN	51
Figura 24: Dureza em nanoescala dos filmes de TiN em função da tensão de polarização aplicada	52

Figura 25: Trilha número 3 da amostra depositada sem tensão de polarização (amostra 1), com indicação do ponto onde foi considerado o L_c	53
Figura 26: Carga crítica de mudança de regime de deformação em função da tensão de polarização aplicada	54
Figura 27: Variação da L_c conforme o teor de oxigênio presente na intercamada e no filme	55
Figura 28: Imagem da superfície do filme depositado à temperatura ambiente, exibindo diversos pontos de falha.....	56
Figura 29: Imagem de seção transversal do filme da amostra 8, depositado à 100°C. .	57
Figura 30: Difrátogramas das amostras conforme temperatura de deposição	58
Figura 31: Intensidade dos picos (111) e (220) em relação ao pico (200) das amostras depositadas sob diferentes temperaturas.	59
Figura 32: Composição química <i>versus</i> profundidade da amostra 7	60
Figura 33: Perfil do sinal de oxigênio presente no filme conforme temperatura de deposição.....	61
Figura 34: Relação de sinal N/Ti em função da temperatura de deposição.	62
Figura 35: Variação de coloração das amostras 6 a 10	63
Figura 36: Dureza em nanoescala dos filmes de TiN em função da temperatura de deposição.....	64
Figura 37: Trilha número 3 da amostra depositada a 25°C (amostra 6), com indicação do ponto onde foi considerado o L_c	65
Figura 38: Carga crítica (L_c) média dos filmes em função da temperatura de deposição	66

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição química do aço inoxidável AISI 304.....	37
Tabela 2: Parâmetros da etapa de limpeza por bombardeamento iônico	38
Tabela 3: Parâmetros de deposição da intercamada de Ti da série de tensão de polarização.....	39
Tabela 4: Parâmetros de deposição do filme de TiN da série de tensão de polarização	39
Tabela 5: Parâmetros de deposição da intercamada de Ti da série da temperatura....	39
Tabela 6: Parâmetros de deposição do filme de TiN da série da temperatura	40

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 – Lei de Bragg.....	33
Equação 2 – Modelo de Energia Global para Crescimento Preferencial de filmes de TiN.....	48

RESUMO

O presente trabalho avalia a deposição de filmes de TiN com caráter decorativo sobre substratos de AISI 304. Os filmes produzidos neste estudo são compostos por uma intercamada de Ti entre o substrato e o filme de TiN, produzindo assim um sistema substrato/Ti/TiN. Foram estudados os efeitos da tensão de polarização aplicada ao substrato durante a deposição da intercamada de Ti e a influência da temperatura de deposição do filme, com variação de temperatura entre 25°C e 200°C. Os filmes foram depositados através da tecnologia PVD por arco catódico em um processo de deposição reativa em escala industrial, partindo de cátodos de Ti e gases argônio e nitrogênio. Os filmes tiveram sua composição química analisada através da técnica de espectroscopia por descarga luminescente, as fases cristalinas foram determinadas por difração de raios-X e a microestrutura e espessura das camadas foram avaliadas através de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Também foi medida a dureza em nanoescala dos filmes e, como forma de complementar os resultados obtidos, a carga crítica para início de deformação plástica dos filmes foi medida através de ensaios de esclerometria linear. Os resultados mostraram que ambos os parâmetros de processos analisados exercem influência significativa nas propriedades e características dos filmes formados, principalmente no teor de contaminação por oxigênio presente nos filmes e na carga crítica para deformação plástica. Além disso, também se observou que o filme depositado à 200°C apresenta uma mudança significativa na sua orientação cristalográfica e composição química em comparação com os depositados em temperaturas inferiores. Como resultado do trabalho, pôde-se determinar os parâmetros ideais para a deposição de filmes finos de TiN decorativos, possibilitando o desenvolvimento e a aplicação da tecnologia em escala industrial.

ABSTRACT

This work studies the deposition of titanium nitride (TiN) thin films on stainless steel AISI 304 substrate for decorative applications. The films studied here are composed of a layer of Ti working as an interlayer between the substrate and the TiN thin film, creating a system substrate/Ti/TiN. The BIAS applied on the substrate during the deposition of the Ti interlayer and the deposition temperature of the films between 25°C and 200°C were studied. The films were deposited by a PVD cathodic arc evaporation technique in a reactive deposition process, working with Ti cathodes and argon and nitrogen as gases. The equipment utilized for these depositions was an industrial PVD coating equipment. The chemical composition of the TiN films was analyzed by glow-discharge optical emission spectroscopy technique (GD-OES) and the crystalline structure by X-ray diffraction (XRD) and the microstructure and thickness by scanning electron microscopy (SEM). Also, the hardness at the nanoscale of the films was measured and scratch analyses were made to determine the critical load for the beginning of plastic deformation of the films. The results show that both analyzed process parameters significantly affect the properties and characteristics of the films, especially on the oxygen contamination content and the critical load for plastic deformation. Furthermore, it was also observed that the film deposited at 200°C presents a significant change on its crystallographic orientation and chemical composition compared with those deposited at lower temperatures. As a result of this research, it was possible to determine the optimized process conditions for the deposition of TiN thin films for decorative purposes, enabling the development and application of this technology in industrial scale.

1. INTRODUÇÃO

Diversos trabalhos sobre a aplicação de processos PVD (*Physical Vapor Deposition*) para a produção de filme finos decorativos vêm sendo publicados ao longo das últimas 3 décadas. O uso da tecnologia de PVD, em aplicações decorativas, surge como alternativa a outros processos de revestimentos superficiais com idêntico fim, tais como processos de pintura, banhos de prata, de ouro, de cobre ou de níquel, metalização a vácuo, revestimentos de cromo, anodização do alumínio, revestimentos poliméricos, entre outros.

O contínuo estudo e desenvolvimento deste tipo de tecnologia é alimentado pelas propriedades dos filmes, das variáveis do processo produtivo e as suas correlações. Os filmes gerados por processos PVD podem apresentar elevada resistência mecânica devido à otimização de propriedades tais como dureza e adesão, tornando-os possíveis de serem aplicados em objetos do uso cotidiano, sem que sofram desgaste prematuro [1,2,3,4]. Além disso, as características decorativas dos filmes podem ser trabalhadas de acordo com a necessidade da aplicação. Neste tema, muito já se estudou sobre os filmes finos de nitreto de titânio (TiN). Os filmes finos de TiN podem produzir um acabamento de tom amarelo-ouro, podendo, inclusive, substituir filmes finos de ouro puro [5], porém, com melhores propriedades mecânicas e maior durabilidade. Estudos já publicados mostram o desenvolvimento da tecnologia para deposição de uma camada de ouro sobre um filme de TiN, para aproveitar as propriedades mecânicas deste último [6].

Outro ponto sempre mencionado no desenvolvimento de tecnologias PVD é relativo ao caráter ecológico dos filmes obtidos por este processo, com mínima geração de resíduos, enquanto que processos para deposição de revestimentos “via-úmida”, como banhos galvânicos, são conhecidos pela geração de quantidades elevadas de resíduos. Há anos os órgãos de proteção ambiental dos Estados Unidos e Europa vem pressionando as empresas da área de acabamentos superficiais para investir no desenvolvimento de novas tecnologias menos poluentes [7,8].

O objeto deste trabalho é a deposição de filmes finos de TiN através da tecnologia de arco catódico. Desde os finais dos anos 80, pesquisas mostram que a deposição de filmes finos através desta tecnologia tem capacidade para produzir filmes com as características descritas anteriormente, sendo esta tecnologia considerada viável para a aplicação neste mercado [3,5,9,10]. Entretanto, existem lacunas no conhecimento das propriedades de filmes finos de TiN depositados por arco catódico no tocante à temperatura de deposição e a tensão de polarização aplicada durante o processo de deposição da intercamada de Ti.

No trabalho em questão, os dois pontos de análise que serão abordados foram escolhidos em face à insuficiente literatura disponível a respeito dos mesmos. A temperatura de deposição é comumente analisada sempre em valores elevados (a partir de 200°C, até 700°C em alguns trabalhos). No trabalho em questão, onde se almeja obter filmes de TiN em processos de curta duração e baixo custo, trabalhar em temperaturas inferiores é uma alternativa que precisa ser melhor estudada e compreendida.

Em relação à tensão de polarização, o foco é a influência da mesma quando aplicada durante a deposição da intercamada de Ti. Os trabalhos publicados até o presente neste tema estudam os efeitos da tensão de polarização aplicada durante a deposição da intercamada e do filme. Uma vez que a tensão de polarização, quando aplicada durante a deposição do filme, influencia as propriedades do mesmo, torna-se importante estudar as propriedades do sistema substrato/intercamada/filme quando valores diferentes de tensão são aplicados somente durante a deposição da intercamada de Ti, mantendo a tensão do filme de TiN constante.

A avaliação destes dois temas discutidos acima visa incrementar o conhecimento ao respeito e viabilizar o desenvolvimento de um processo industrial para deposição em larga escala de filmes de TiN com propriedades mecânicas e tribológicas adequadas para aplicações decorativas mediante tecnologia PVD de arco catódico e ainda a baixo custo.

1.1. Objetivos

1.1.1. Objetivo Geral

Estudar a influência da tensão de polarização aplicada no crescimento da intercamada de Ti e da temperatura em processos em escala industrial para deposição de filmes finos de TiN por arco catódico com propriedades mecânicas e tribológicas adequadas para aplicações decorativas.

1.1.2. Objetivos Específicos

Estudar as propriedades estruturais, mecânicas e tribológicas dos filmes depositados em temperaturas variando de 25°C a 200°C;

Estudar os efeitos que a variação da tensão de polarização, de 0 a 300 V, aplicada durante a deposição da intercamada gera nas propriedades do sistema substrato/intercamada/filme;

1.2. Deposição a Plasma por Arco Catódico

A utilização da tecnologia de arco catódico para a deposição de filmes finos decorativos vem sendo estudada ao longo das últimas quatro décadas, e já teve sua viabilidade comprovada para esta aplicação [3]. Neste ponto, devem-se destacar as propriedades obtidas através desta técnica, como excelente resistência ao desgaste e à corrosão, qualidade do filme e a possibilidade de reproduzir diversos tons de dourado [3,7]. Além disso, outra vantagem importante do processo de arco catódico é a possibilidade de se formar filmes finos em altas taxas de deposição sem que ocorra perda de qualidade no filme formado. A grande desvantagem da utilização do processo de arco catódico é que este produz gotículas que tendem a se depositar no filme formado, porém, geralmente, este problema não é crítico para deposição de filmes para aplicações decorativas e até mesmo para aplicações de maior exigência mecânica, como filmes funcionais. A presença das gotículas se torna um problema de grande proporção para o caso de deposição de filmes para aplicações óticas e de

microeletrônica [11,12]. A figura 1 mostra em detalhe a formação de uma gotícula de érbio em um filme de érbia.

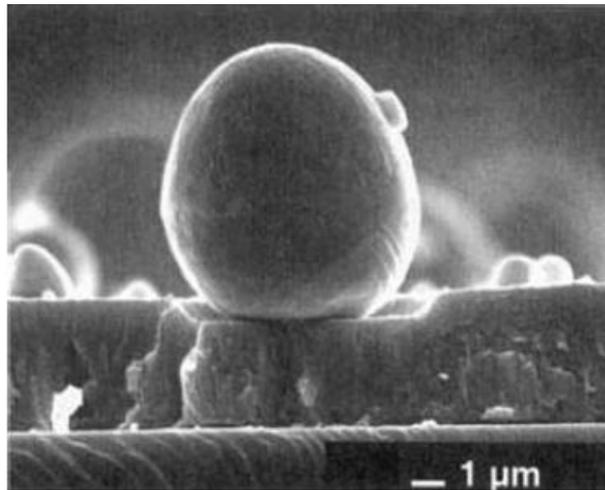


Figura 1: Formação de gotícula em filme [35].

O processo de deposição a plasma por arco catódico envolve a ocorrência simultânea de uma série de fenômenos físicos variados. Desta forma, se faz necessário o estudo e a correta compreensão dos principais fenômenos envolvidos para que seja possível a compreensão do processo como um todo.

1.2.1. Evaporação por arco catódico

O processo tem início na evaporação do material do cátodo (fonte de material) através da abertura de arcos elétricos na superfície do cátodo. Arcos podem ser entendidos como descargas elétricas de alta corrente em um ambiente gasoso com potencial suficiente para causar a ionização do gás e a emissão de íons do cátodo [2]. A utilização deste fenômeno como método para a deposição de filmes finos foi inicialmente sugerida por Thomas Edison, que patenteou a ideia em 1892 [13]. Desde lá, diversos pesquisadores ao redor do mundo vem trabalhando para o avanço tecnológico desta técnica.

No processo de arco catódico, um ou mais arcos são formados na superfície do cátodo, em um ambiente gasoso. A formação do(s) arco(s) causa a erosão da superfície

do cátodo e a ionização deste material (agora em forma de vapor) e do gás presente, dando origem ao plasma. A formação de múltiplos arcos é apontada como consequência da aplicação de altos valores de corrente, com valores médios próximos a 75 amper por arco.

O arco formado pode mover-se aleatoriamente na superfície do cátodo ou através de um caminho pré-determinado, através da aplicação de campos magnéticos para provocar o direcionamento do arco. Este segundo método recebe o nome de arco direcionado, e tem como principal vantagem a menor emissão de gotículas do material da fonte. Essas gotículas surgem quando alguns átomos do material se fundem devido ao calor excessivo, e serão estudadas mais adiante. Os cátodos que operam através de arcos aleatórios precisam de um método de confinamento, que possa isolar o cátodo do resto do sistema, evitando assim que o arco saia da superfície do cátodo. Em equipamentos de uso industrial, geralmente se faz uso de anéis de confinamento passivo que circundam o cátodo, forçando o arco a se mover somente na superfície deste. Este tipo de cátodo tem como vantagens a simplicidade na construção e a excelente utilização do material, já que o arco tende a consumir uniformemente toda a superfície do mesmo. A figura 2 mostra a formação de arcos na superfície de um cátodo de alumínio.



Figura 2: Formação de arcos na superfície de um cátodo de alumínio [35].

Dois diferentes tipos de fontes de energia podem ser utilizadas para a abertura dos arcos: fonte pulsada ou fonte contínua. A fonte pulsada utiliza-se de um banco de capacitores para iniciar e extinguir o arco repetidamente, e tem como principal

vantagem o não aquecimento do cátodo, já que, entre os pulsos, há tempo para que ocorra o resfriamento do mesmo. Em virtude do não aquecimento, neste tipo de fonte geralmente não se utiliza sistemas de refrigeração para o cátodo, e a emissão de gotículas é consideravelmente reduzida. A grande desvantagem do arco pulsado é que este reduz consideravelmente a taxa de deposição do filme, devido à menor emissão de íons do cátodo.

As fontes de emissão contínua são assim chamadas pela não interrupção do arco elétrico. Por esse motivo, os cátodos que operam através desta forma necessitam de um sistema de refrigeração. Mesmo com esse sistema de refrigeração, ocorre aquecimento elevado nos pontos de contato do arco, levando à emissão de gotículas do material. Como grande vantagem, as fontes de emissão contínua apresentam taxas de deposição mais elevadas quando comparadas às fontes pulsadas [2,3,8,14].

1.2.2. Processo de deposição por arco catódico

Equipamentos para a deposição de filmes finos PVD por arco catódico consistem, basicamente, dos itens apresentados na relação subsequente. A figura 3 traz um esquema de uma câmara que opera neste conceito.

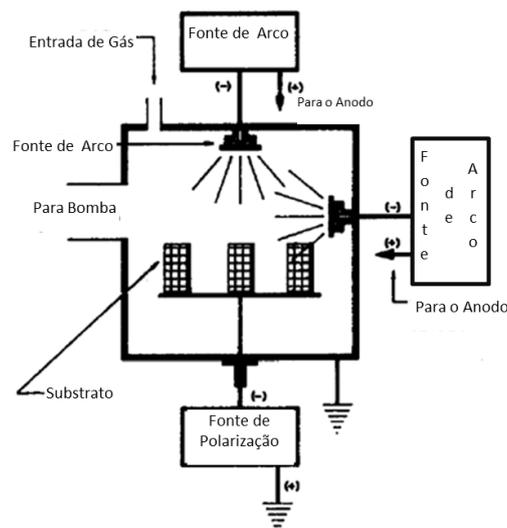


Figura 3: Representação de um equipamento de deposição por arco catódico [9].

- Câmara de vácuo;
- Cátodo(s);
- Fonte de energia para o cátodo (emissão pulsada ou contínua);
- Ânodo (geralmente, as paredes da câmara, estando os cátodos isolados);
- Gerador de tensão de polarização do substrato;
- Sistema de bombeamento de vácuo.
- Resistências, sensores de pressão, de temperatura, controladores de fluxo, entre outros acessórios.

O processo tem início com a geração de vácuo na câmara para a remoção da maior parte dos componentes do ar atmosférico, que levariam à contaminação do processo e prejudicariam a formação do filme. Após este ponto, inicia-se a inserção do gás que será utilizado na primeira etapa do tratamento, de limpeza por bombardeamento iônico. Nesta etapa, é aplicada uma tensão de polarização às peças, gerando um plasma em torno das mesmas. O gás utilizado na etapa de limpeza por bombardeamento iônico costuma ser argônio puro ou uma mistura de argônio e hidrogênio. Nesta etapa, a tensão de polarização aplicada no substrato costuma ser bastante elevada, para que os átomos do gás presente possam realizar a remoção de óxidos e outras impurezas aderidas à superfície do substrato através de impactos de alta energia. Após o término desta primeira etapa, entra em funcionamento o sistema de alto vácuo, levando a câmara até a pressão de base, pressão esta em que ocorrerá a deposição do filme fino. Após atingir a pressão de base, ocorre a ignição dos arcos elétricos na superfície dos cátodos. Inicialmente, a câmara fica em uma atmosfera de argônio, para a deposição de uma camada de Ti puro, para formação de intercamada. Na sequência, abre-se a válvula de nitrogênio, para iniciar a formação do TiN na superfície das peças. Neste ponto, a tensão de polarização é reduzida, para que os íons de titânio e nitrogênio presentes na câmara possam se depositar na superfície do substrato, formando o filme. Esta etapa é mantida por um tempo determinado

conforme a espessura desejada, e, após, finaliza-se o processo. A figura 4 traz uma representação do processo de deposição por arco catódico [8,9,14-16].

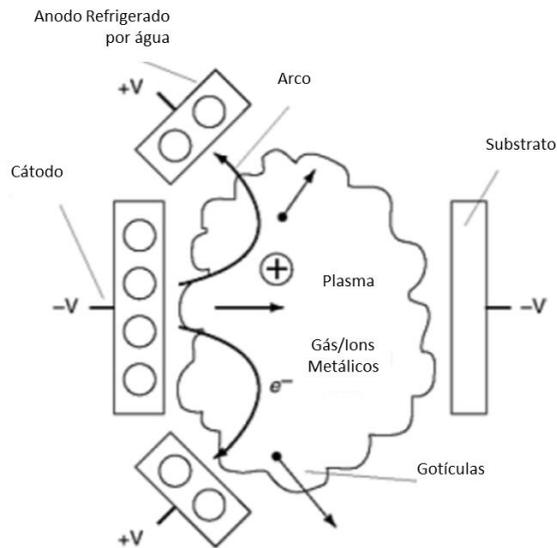


Figura 4: Representação do processo de deposição por arco catódico [15].

Um dos benefícios do processo por arco catódico é a possibilidade de formação de filmes sob uma alta taxa de deposição, o que confere menor tempo de deposição ao processo. Além disso, a possibilidade de utilização de fontes de material no estado sólido permite uma flexibilidade construtiva para estes sistemas.

1.2.3. Nucleação e crescimento do filme

A formação do filme tem início através da nucleação dos primeiros átomos que entram em contato com a superfície do substrato. Em um ambiente de vácuo, os átomos que colidem com a superfície podem apresentar três diferentes fenômenos: reflexão imediata (o átomo não é adsorvido, voltando ao ambiente do plasma imediatamente), re-evaporação após um tempo de residência (o átomo permanece por um determinado tempo adsorvido ao substrato, retornando ao ambiente de plasma em sequência) ou condensação na superfície (o átomo é adsorvido e permanece no substrato). Quando os átomos não reagem imediatamente, podem possuir certa mobilidade sobre a superfície antes de condensar. Estes átomos são

chamados de adátomos. A condensação dos átomos na superfície vem da perda de energia seguida da formação de ligações com outros átomos. O átomo que condensa na superfície serve de ponto de nucleação para a condensação de outros átomos vindos do plasma, ou adátomos em movimento pela superfície, iniciando-se assim a formação do filme [1,2,14].

Diversos elementos presentes na superfície de um material podem servir como sítios preferenciais para início de nucleação, onde os adátomos irão condensar e dar início ao crescimento do filme. Os sítios mais comuns para início de nucleação podem ser átomos exóticos presentes na superfície, átomos adsorvidos (como oxigênio), descontinuidades superficiais como riscos, pontos condutores em superfícies isolantes, defeitos de rede como contornos de grão, áreas com características químicas diferenciadas ou até mesmo áreas onde a orientação cristalográfica seja diferente. Além disso, adátomos podem colidir com outros elementos que estão se movendo na superfície do substrato formando núcleos estáveis [1,2,14].

Existe um fator chamado de densidade de nucleação, que se refere à quantidade de núcleos por área da superfície. A densidade de nucleação está diretamente associada ao crescimento do filme. Uma elevada densidade de nucleação leva à formação de um filme denso, possibilitando o completo revestimento da superfície com filmes de baixa espessura e uma melhor interação filme-substrato. Existem métodos que levam à modificação da densidade de nucleação, conforme segue [1,2,14].

- Aumento da temperatura de deposição do filme, o que leva ao aumento da mobilidade superficial dos adátomos e das interações com a superfície;
- Aumento da taxa de deposição, levando ao aumento do número de colisões entre os adátomos;
- Mudança na química da superfície através de processos de limpeza ou oxidação para aumento da reatividade;
- Sensibilização da superfície através da adição de agentes nucleantes;

- Geração de sítios de nucleação como defeitos de rede ou pontos condutores em superfícies isolantes;
- Co-deposição ou absorção de espécies reativas;
- Mudanças na topografia da superfície através de mudança na rugosidade;
- Criação de novas superfícies, como revestimentos de base.

A figura 5 mostra o esquema de formação de núcleos do filme no início da deposição e posterior aumento dos núcleos, levando à formação de grãos. Percebe-se que, à medida que a espessura do filme aumenta, os núcleos e primeiros grãos formados vão se juntando para formarem grãos maiores do filme, e a quantidade de grãos no filme diminui.

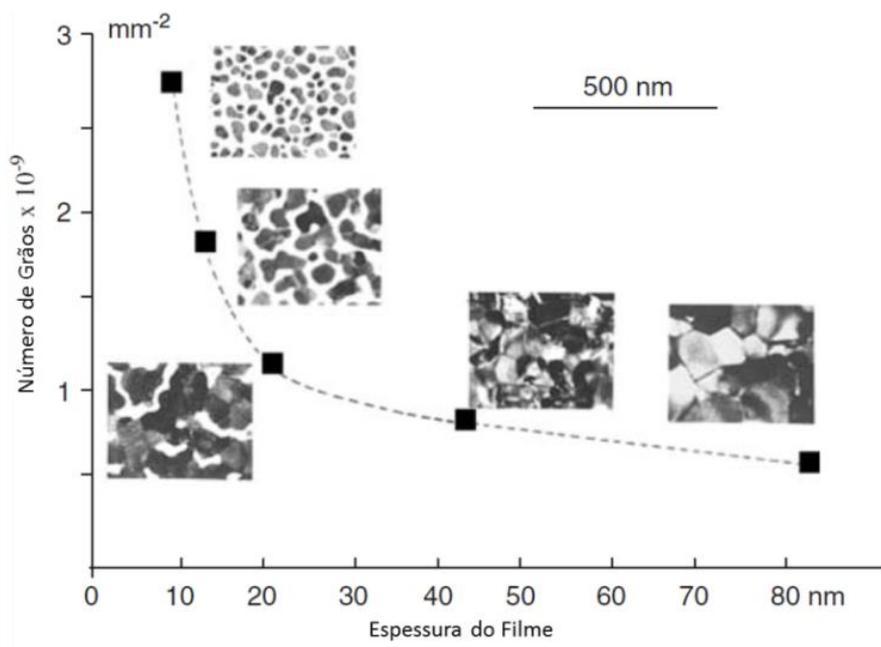


Figura 5: Nucleação e crescimento do filme [35].

1.2.4. Formação da intercamada

As propriedades da intercamada formada entre o substrato e o filme depositado podem afetar a funcionalidade do filme de diversas maneiras, influenciando propriedades de desempenho do conjunto substrato/filme. Em especial

para este trabalho, o estudo da intercamada é fundamental para a obtenção de uma adesão adequada entre o filme de TiN e o substrato, evitando que ocorra deslocamento prematuro do filme na utilização e manuseio dos itens revestidos. O processo de deposição do filme pode levar a difusão de material para o substrato, formando não uma intercamada, mas uma região interfacial, onde há o surgimento de um material de composição mista aos materiais do substrato e do filme. Este material é nomeado como material de intercamada, e pode existir ou não, dependendo de diversos fatores do processo de deposição. A interface filme/substrato e o material de intercamada podem se apresentar em 5 diferentes formas, conforme segue [15].

- Interface abrupta
- Interface mecânica
- Interface com gradiente de difusão
- Interface com formação de composto
- Interface pseudo-difusa

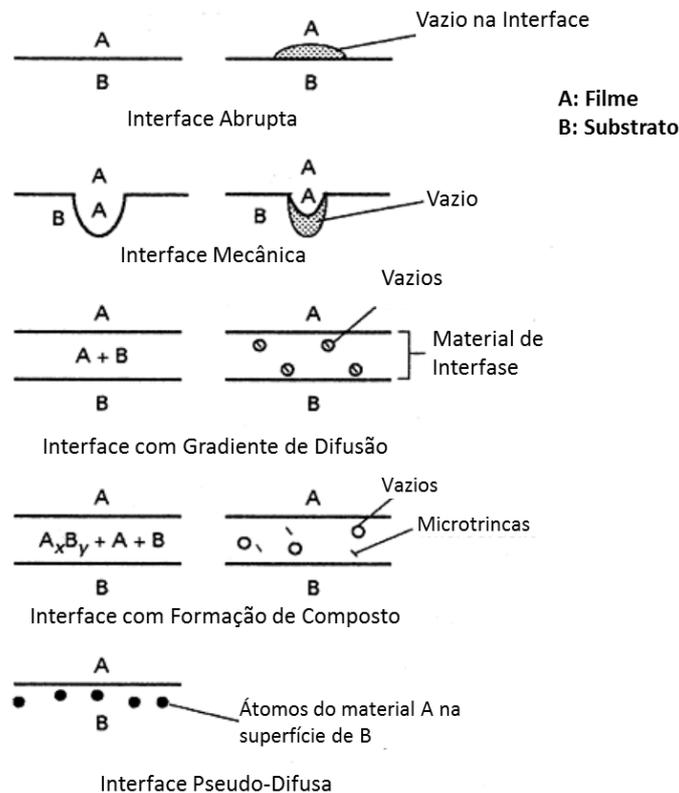


Figura 6: Diferentes tipos de interface [15].

A formação de uma interface abrupta decorre de uma mudança brusca do material do filme ao material do substrato, em uma distância da ordem do espaçamento atômico (entre 0.2 e 0.5 nm). Este tipo de interface é percebida quando não há difusão do material do filme no substrato, e pode ocorrer devido à contaminação superficial do substrato (criação de uma barreira impedindo a difusão), inexistência de solubilidade entre os materiais, baixa ou nenhuma afinidade química, ou ainda, por temperaturas muito baixas de processamento. Este tipo de interface geralmente está relacionada a uma baixa densidade de nucleação, o que leva a um crescimento irregular do filme e a formação de vazios entre o filme e o substrato. A adesão do filme nesse caso se dá puramente por uma interação química entre este e o substrato, uma vez que não há formação de material de intercamada nem de camadas difusas [1,2,14,15].

A interface mecânica possui características físico-químicas idênticas às da interface abrupta. A diferença consiste na morfologia superficial do substrato. Substratos rugosos podem levar à formação da interface mecânica, onde o material de filme copia a superfície do substrato, preenchendo parcialmente os vazios das ranhuras superficiais e levando a um intertravamento mecânico do filme. Os substratos podem ser trabalhados buscando uma maior rugosidade e/ou porosidade para uma melhor interação entre o filme e o substrato. A adesão do filme neste tipo de interface pode ser bastante elevada, pois a propagação da trinca tem de ocorrer através de um caminho tortuoso entre as ranhuras e poros. Neste tipo de interface pode ocorrer a formação de vazios entre o filme e as ranhuras, levando a uma perda da propriedade adesiva do conjunto [1,2,14,15].

A difusão de material do filme no substrato e/ou do substrato no filme pode levar à formação de uma interface com gradiente de difusão e à formação de um material de intercamada. O material de intercamada é composto por uma mistura dos dois materiais, sem a formação de um composto, que se apresenta em uma mudança gradual de composição na seção transversal. Este tipo de interface se forma quando há solubilidade entre os materiais do filme e do substrato no estado sólido e é diretamente dependente do tempo e da temperatura do processo. A existência de

contaminantes na superfície do substrato (como camadas de óxidos) pode dificultar o processo de difusão e a formação de interface [1,2,14,15].

Se a difusão ocorrer em conjunto com uma reação química entre os materiais, pode ocorrer a formação de um composto. A formação de uma nova fase geralmente leva a variações volumétricas na região de interface, o que pode ocasionar acúmulo de tensões neste material. As tensões acumuladas podem induzir a formação de microtrincas no material de intercamada, reduzindo a resistência deste. Em geral, a formação de interface composta tende a proporcionar uma boa adesão do filme ao substrato, porém, esta pode ser gravemente prejudicada se houver a formação de um material de intercamada de espessura muito elevada. Nestes casos, pode ocorrer a formação de elevadas tensões, microtrincas e vazios, que fragilizam o material de intercamada e ocasionam uma baixa adesão do filme [1,2,14,15].

A interface pseudo-difusa é formada quando há a uma difusão sob baixas temperaturas ou entre materiais não solúveis. Esta ocorre em processos de implantação de átomos na superfície do substrato ou através de mistura de materiais durante a deposição de filmes multicamadas. A interface pseudo-difusa lembra a estrutura de uma interface com gradiente de difusão, porém, a difusão ocorre em menor grau, sem a formação de um material de intercamada [1,2,14,15].

Nas amostras que serão estudadas neste trabalho, as deposições ocorreram em baixas temperaturas, fazendo com que não haja difusão de átomos de Ti no substrato. Desta forma, há a preferência para a formação de interfaces do tipo abrupta e mecânica, com a adesão do filme sendo consequência das interações químicas entre este e o substrato.

1.3. Filmes finos de Nitreto de Titânio (TiN)

1.3.1. Estrutura e morfologia

O crescimento de filmes depositados através de processos PVD geralmente tem sua morfologia descrita pelo modelo de estruturas por zonas de Thornton, conforme apresentado na figura 7.

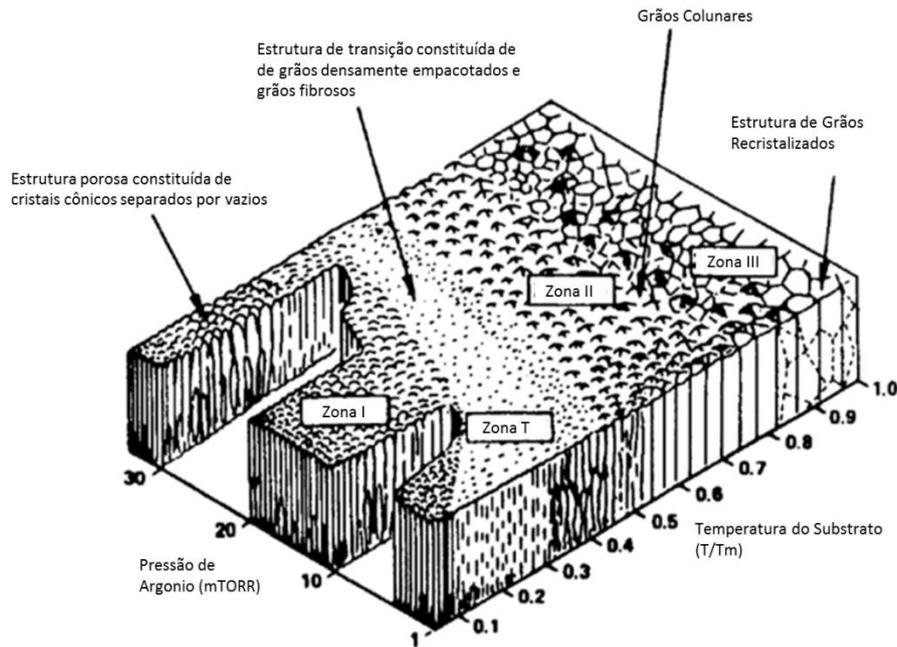


Figura 7: Modelo de estruturas por zonas de Thornton [14].

Diversos trabalhos mostram que os filmes de TiN depositados por diferentes processos PVD, incluindo a deposição por arco catódico, tendem a respeitar este modelo, variando sua morfologia conforme variação dos diversos parâmetros de processo [17-20]. O modelo indica a dependência da morfologia com a razão entre a temperatura do substrato (T) e a temperatura de fusão do substrato (T_m), e a pressão de argônio. Este último parâmetro é válido somente para processos de deposição por *sputtering*.

Após a nucleação dos átomos na superfície e a formação de uma primeira camada de filme, este tende a assumir um padrão repetitivo de crescimento colunar, seguindo uma das morfologias apresentadas por Thornton. A zona I do modelo se apresenta sob a forma de colunas e vazios, estes decorrentes do efeito de sombreamento geométrico causado pelas características superficiais do substrato. Nesta situação, os íons tendem a se depositar sobre os picos da rugosidade da superfície, deixando áreas sem material entre estes, dando origem aos vazios. Este tipo de estrutura está relacionado com baixa difusão dos átomos na superfície, e baixas propriedades mecânicas do filme formado.

Uma combinação entre aumento da temperatura do substrato e a tensão de polarização aplicada pode levar à formação de um filme com morfologia do tipo T. A região T é uma região de transição entre os tipos I e II, e é caracterizada pela formação de uma estrutura “fibrosa”, composta de grãos colunares finos e densamente empacotados, sem a existência dos vazios presentes na estrutura tipo I. Este tipo de estrutura apresenta boas propriedades mecânicas, sendo, geralmente, a estrutura dos filmes de TiN aplicados para revestimento de ferramentas [1,14,17].

1.3.2. Intercamada filme-substrato

A deposição de filmes de TiN diretamente sobre aços geralmente é relacionada à formação de filmes com baixa adesão ao substrato, levando ao deslocamentos e à falha prematura do filme [21-23]. Como visto anteriormente, diversos tipos de interações podem ocorrer entre o filme e o substrato, levando à formação de diferentes interfaces, que, por sua vez, tem um papel fundamental na adesão do filme.

A interação deficiente entre o filme de TiN e substratos metálicos tem sido superada através da deposição de uma fina camada de titânio puro previamente à deposição do filme de TiN, formando assim um sistema substrato/Ti/TiN. A camada de titânio age na formação de um gradiente de composição na interface, o que elimina a mudança brusca de propriedades que ocorre na deposição de filmes finos de TiN puro. Além do gradiente, filmes de TiN depositados diretamente sobre substratos de aço levam a formação do composto γ' -Fe₄N, que é associado à falha adesiva do filme. Desta forma, a camada de Ti na interface está relacionada à melhor adesão do filme por três motivos: a melhor interação química entre a interface de Ti e o substrato, melhor interação química entre a interface de Ti e o filme de TiN, e a ausência do composto γ' -Fe₄N na superfície do substrato [21]. Além de uma melhor adesão do filme, essa camada intermediária também tem sido atribuída a melhores propriedades de resistência à corrosão do filme [10,21-23].

Como visto acima, a existência do filme de Ti, agindo como um material de intercamada entre o substrato e o filme de TiN, pode ser relacionado à melhora de

diversas propriedades do filme. Duas características em especial são de interesse para o desenvolvimento de filmes para aplicações decorativas: a resistência ao riscamento e a adesão do filme ao substrato. Ambas as propriedades podem ser analisadas através do estudo da tribologia dos filmes, sendo que neste trabalho será estudada a resistência ao riscamento dos filmes formados.

1.3.3. Riscamento de Filmes Finos de TiN

Testes de riscamento (esclerometria linear) permitem analisar um dos comportamentos tribológicos do sistema TiN/Ti/substrato. Devido às suas propriedades de resistência ao desgaste e dureza, os filmes de TiN foram um dos primeiros filmes a ser amplamente estudados em termos tribológicos. Por esse motivo, diversos métodos diferentes de análises tribológicas já foram utilizadas para estudar filmes de TiN, como ensaios de abrasão, deslizamento, perfilometria, entre outros, e, dentre eles o de riscamento [24], que é o método a ser empregado neste trabalho.

Análises de riscamento de filmes podem ser interpretadas em três diferentes etapas: mudança de regime de deformação, início de falha do filme e falha total do filme. A primeira etapa ocorre quando o filme passa de um regime de deformação elástica para plástica, sendo esta considerada a primeira falha do filme. Na sequência, o filme pode apresentar falhas estruturais mais evidentes, como formação de trincas, desprendimento de lascas ou amassamento do filme na trilha. A terceira etapa é a falha total do filme, que ocorre quando o filme é arrancado por completo da trilha, deixando o substrato visível [25-29]. A figura 8 traz uma análise de carga crítica para deformação plástica de um filme de TiN depositado sobre um substrato de aço. Percebe-se que é possível definir o início da deformação plástica do filme (ponto L1) através da curva de carga lateral *versus* distância da trilha. Através de imagens de microscopia óptica, observa-se que esse ponto definido coincide com o ponto onde a trilha começa a se tornar visível. Antes do ponto L1, o filme sofre deformação elástica, com recuperação total da deformação causada pela ponta, de modo que a trilha não pode ser vista na imagem de microscopia óptica.

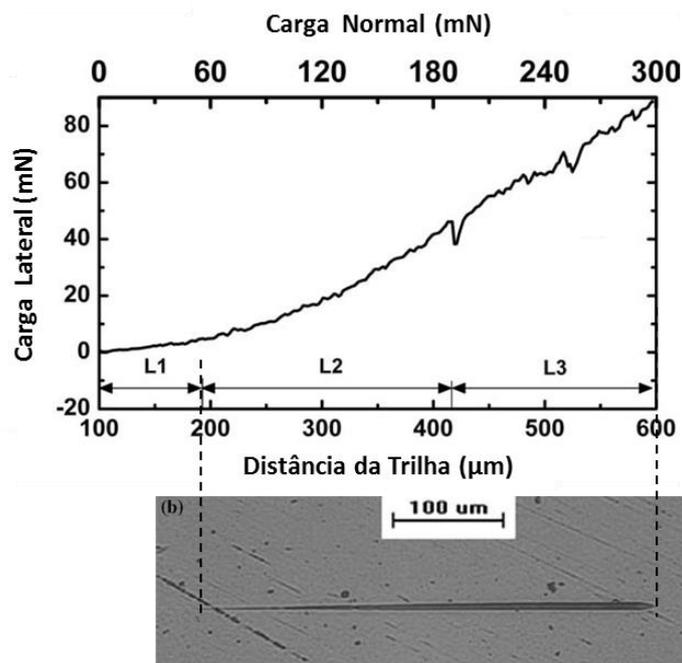


Figura 8: Análise de carga crítica para deformação plástica em filme de TiN [25].

O início da deformação plástica do filme pode ser entendido como resistência ao riscamento do mesmo [25]. Em produtos para o uso cotidiano, que são o foco de aplicação dos revestimentos decorativos, materiais abrasivos são utilizados com frequência para a limpeza dos itens após o uso, o que pode levar ao riscamento do filme durante a limpeza. Uma vez que os riscos na superfície de peças revestidas influenciam no brilho e aspecto visual da mesma, a resistência ao riscamento torna-se uma característica importante dos filmes finos para aplicações decorativas.

1.4. Métodos de Caracterização

1.4.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é largamente empregada na análise de materiais inorgânicos e filmes finos, permitindo a visualização de diversas características dos mesmos, como microestrutura, defeitos e espessuras de camadas. Uma das principais características da microscopia eletrônica de varredura, que a colocam como uma técnica extremamente útil na análise de materiais é a capacidade de ampliação de imagem, que pode chegar a centenas de milhares de vezes,

permitindo a visualização de estruturas e formações na escala de micrometros e nanômetros. Além disso, a técnica permite a formação de imagens com sensação de profundidade, mostrando a superfície da amostra em aspecto tridimensional [30].

A formação da imagem de MEV inicia com a focalização de um feixe de elétrons que varre a superfície da amostra. À medida que o feixe interage com a superfície, uma variedade de diferentes tipos de sinais são emitidos da amostra, como elétrons secundários, elétrons retroespalhados e raios-x característicos. Os sinais são captados por detectores específicos (cada tipo de sinal tem um detector específico), e a imagem é formada conforme a intensidade de sinal em cada ponto da varredura. Os sinais mais amplamente utilizados são os elétrons secundários (formam a imagem de topografia, com sensação tridimensional) e os elétrons retroespalhados (formam imagem de contraste conforme composição química) [30]. A figura 9 esquematiza um microscópio eletrônico de varredura.

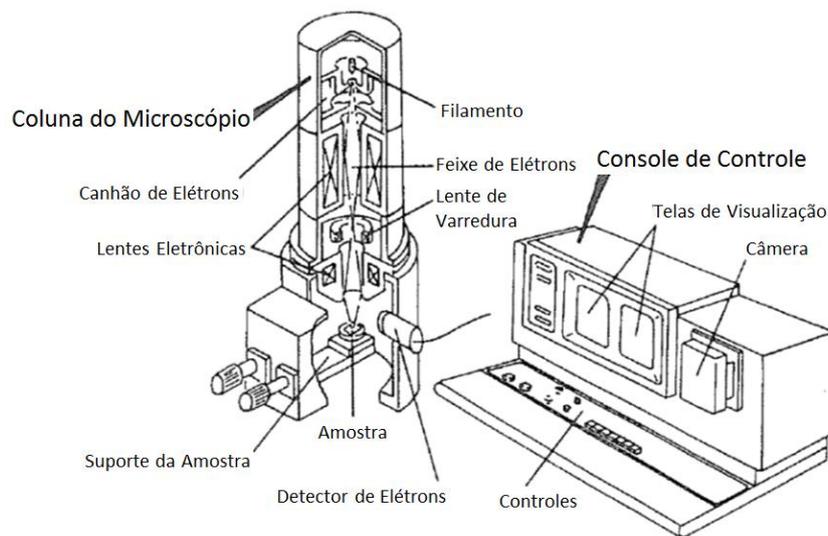


Figura 9: Esquematização de um microscópio eletrônico de varredura [30].

1.4.2. Difração de raios X

A difração de raios X é uma técnica para análise da estrutura fina da matéria, e, é hoje, uma das principais técnicas para caracterização de materiais. Quando um feixe de raios X incide sobre um material ocorre uma interação deste com os átomos do material, levando ao espalhamento da radiação. Quando as ondas resultantes deste espalhamento estão em fase, ocorre uma interferência construtiva, e a onda resultante acaba sendo uma composição de um número de ondas dispersas que se reforçam. A este fenômeno, dá-se o nome de difração. Na análise de difração de raios X, a ocorrência da interferência construtiva (difração) está atrelada ao ângulo de incidência e difração do feixe de raios-x e ao espaçamento interplanar dos planos cristalinos do material. Estes parâmetros estão relacionados na lei de Bragg, conforme apresentado na equação 1 [31,32].

$$\lambda = 2d_{hkl} \text{sen}\theta$$

(1)

Onde:

λ é o comprimento de onda;

d_{hkl} é a distância interplanar;

θ é o ângulo do feixe de raios X em relação ao plano cristalino.

A figura 10 mostra essa relação e o fenômeno da interferência construtiva.

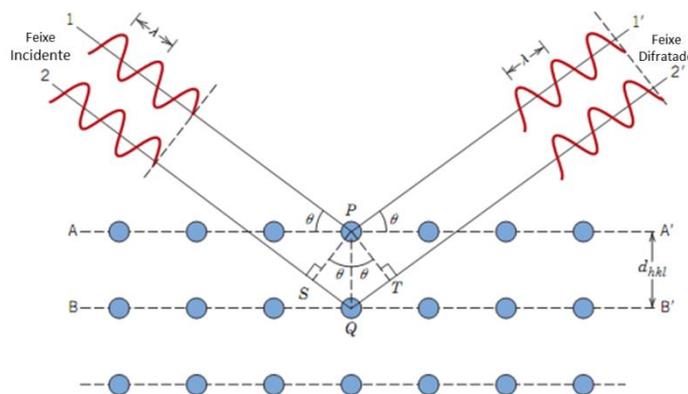


Figura 10: Difração de raios-x pelos planos de uma estrutura cristalina [31].

Os difratômetros de raios X operam seguindo este princípio, girando a amostra e o detector do feixe difratado, de forma a fazer uma varredura de leitura em diferentes ângulos na superfície da amostra. Desta forma, o resultado final da análise é um difratograma, indicando em que ângulos a amostra difratou o feixe de raios X e a intensidade do feixe difratado. Cada pico do difratograma pode ser relacionado a um plano cristalino, e os picos presentes no difratograma e suas intensidades podem ser relacionados às características estruturais da amostra.

1.4.3. Espectroscopia por descarga luminescente (GD-OES)

A espectroscopia por descarga luminescente (GD-OES, do inglês *glow discharge optical emission spectroscopy*) permite a análise da composição elementar em função da profundidade da amostra, para amostras sólidas, tornando-a uma técnica bastante útil para análise e caracterização de filmes finos.

A técnica de GD-OES consegue detectar simultaneamente diversos elementos químicos diferentes, incluindo gases, o que permite que, em uma única análise (que tem duração na ordem de alguns minutos) uma grande quantidade de elementos (na ordem de dezenas) seja analisada.

O princípio de funcionamento da técnica é a utilização da amostra como um cátodo. A amostra é posicionada na ponta de um tubo de vácuo, selando o tubo. A aplicação de uma tensão à amostra gera a abertura de um arco elétrico na superfície da mesma, levando à evaporação do material. O material evaporado da amostra agora se apresenta sob a forma iônica, levando à emissão de fótons característicos. Um espectrômetro montado no outro lado do tubo detecta faz a detecção dos fótons, identificando de qual elemento eles são provenientes e medindo suas intensidades. A figura 11 apresenta o esquema de funcionamento de um GD-OES [33].

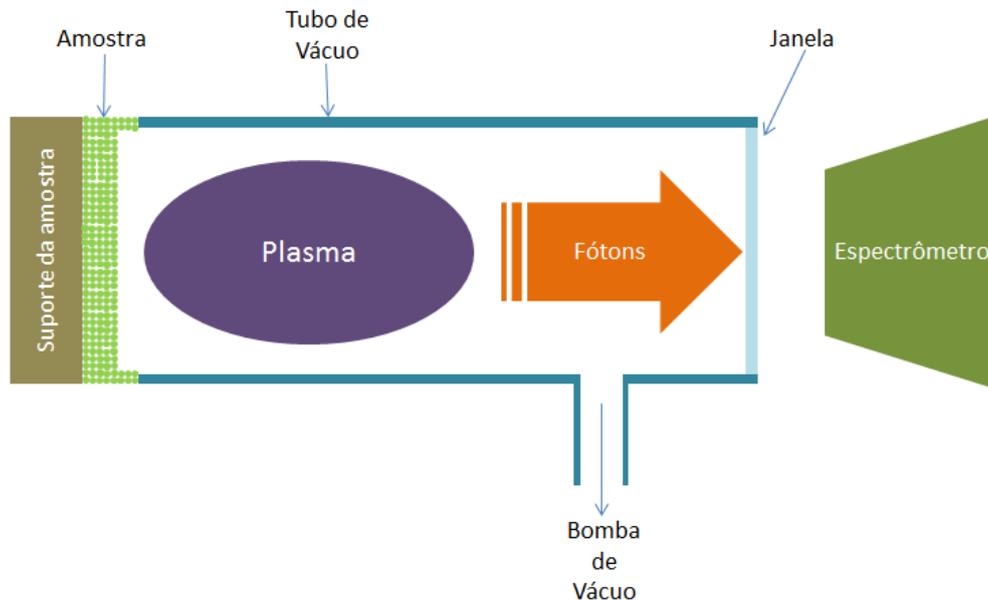


Figura 11: Esquema de funcionamento de um GD-OES

1.4.4. Nanoindentação

Dentre as diversas propriedades mecânicas que podem caracterizar um material sólido, a dureza é uma das mais importantes e mais estudadas ao longo dos anos. A dureza pode ser entendida como a resistência que um material sólido apresenta à ações de origem mecânica atuando diretamente sobre a superfície do mesmo. No caso de filmes finos para aplicações decorativas, a caracterização da dureza dos filmes se justifica já que a mesma está diretamente relacionada à resistência mecânica dos filmes formados.

O ensaio de nanoindentação é a técnica utilizada para a medição de dureza em profundidades de ordem nanométrica. Esta condição se faz necessária quando se trata da medição da dureza de filmes finos, já que o ensaio deve ocorrer sem que haja influência do substrato nas propriedades do filme. Alguns autores apontam que, para que o ensaio ocorra sem influência do substrato, a penetração máxima da ponta não deve ultrapassar 10% da espessura do filme. Para que tal efeito ocorra, é necessário que a carga aplicada seja de baixo valor, da ordem de alguns milinewtons (mN). Neste tipo de ensaio, a profundidade de penetração da ponta é utilizada juntamente com a geometria conhecida da ponta para calcular a área de contato. Desta forma, pode-se

obter com precisão o valor da carga à que resistiu o filme, e, conseqüentemente, a dureza do mesmo [34, 35].

1.4.5. Esclerometria linear

O ensaio de esclerometria linear é amplamente utilizado para determinação de propriedades mecânicas e tribológicas de filmes finos. O ensaio consiste no riscamento tangencial da superfície com uma ponta, geralmente de diamante, com aplicação de carga constante ou variável na direção normal à superfície do filme. Os resultados dessa análise permitem a determinação do ponto onde um tipo específico de falha ocorre no filme, e, desta forma, pode-se definir a carga crítica L_c para a ocorrência da falha. As análises mais comuns incluem a determinação da L_c para deformação plástica do filme, surgimento de trincas e deslocamento total do filme. Os modos de falha podem estar relacionados tanto à adesão do filme ao substrato, como é o caso de falhas por deslocamento, como às propriedades intrínsecas do filme, como a deformação plástica ou a ocorrência de falhas mais graves, do tipo de trincas e fraturas [25, 26].

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Preparação de Amostras

Amostras de TiN foram depositadas sob placas quadradas de aço inoxidável austenítico AISI 304 de 20mm de lado por 0,5mm de espessura. As amostras foram cortadas através de jato d'água a partir de uma chapa maior, de 3 m x 1,20 m, sendo que o processo de corte não interagiu com a superfície a ser analisada das amostras. A composição do material foi fornecida pelo fornecedor e segue abaixo na tabela 1.

Tabela 1: Composição química do aço inoxidável AISI 304

Elemento	C	Mn	P	S	Si	Cr	Ni
%	0,08	2,00	0,045	0,030	1,00	18-20	8-10,5

As amostras foram polidas com pastas de diamante sintético em ordem de granulometria decrescente, iniciando com pasta de diamante de 12 μm , passando por 6 μm , 3 μm e finalizando com pasta de diamante de granulometria de 2 μm . O parâmetro de rugosidade Ra foi medido, e as amostras apresentaram um Ra médio de 0,02 $\mu\text{m} \pm 0,01 \mu\text{m}$. Previamente à deposição, as amostras foram lavadas em ultrassom em banho com detergente alcalino, seguido de enxágue com água deionizada.

2.2. Deposição dos filmes de TiN

Os filmes finos foram depositados por um processo de arco catódico, em um equipamento fabricado pela empresa chinesa *Guangdong Zhonghuan Vacuum Equipment Co. Ltd.*, e pertencente à empresa Plasmar Indústria Metalúrgica Ltda., localizada em Caxias do Sul, RS. O equipamento em questão consiste de uma câmara com dimensões de 1600 mm de diâmetro por 1700 mm de altura, tendo como cátodos 12 alvos de titânio de 80 mm de diâmetro. Os alvos foram alimentados por fontes de corrente contínua, operando em uma tensão de 20 V e uma corrente de 90 A por alvo. A tensão de polarização para as amostras é gerada por uma fonte DC pulsada, com tensão regulável até 1500 V. A câmara ainda possui um sistema de movimentação orbital para suporte das peças. A figura 12 abaixo mostra uma fotografia do equipamento instalado na empresa à qual pertence o equipamento.



Figura 12: Equipamento para deposição de filmes de TiN

A primeira etapa do processo de deposição consistiu na realização de limpeza superficial das amostras através de bombardeamento iônico em uma atmosfera de argônio com a aplicação de uma elevada tensão de polarização ao substrato. Esta etapa foi idêntica para todas as amostras preparadas, e os parâmetros desta etapa do processo seguem na tabela 2.

Tabela 2: Parâmetros da etapa de limpeza por bombardeamento iônico

Amostras	Fluxo Ar (sccm)	Pressão (Pa)	Tensão de Polarização (V)	Tempo (s)	Temperatura (°C)
1 a 10	300	$1,3 \times 10^{-1} (\pm 0,3)$	1100	300	100

Duas séries de cinco amostras cada foram depositadas em diferentes condições de processo. A primeira série foi depositada com variação da tensão de polarização aplicada ao substrato somente durante a deposição da intercamada de titânio. A intercamada de titânio foi depositada sob uma atmosfera de argônio. Durante a deposição do filme, a tensão de polarização se manteve constante para todas as amostras. Para todas as amostras deste trabalho, a pressão de base da câmara foi de $3,5 \times 10^{-2}$ Pa. Os parâmetros da primeira série de amostras seguem na tabela 3.

Tabela 3: Parâmetros de deposição da intercamada de Ti da série de tensão de polarização

Amostra	Pressão (Pa)	Tensão de polarização (V)	Tempo (s)	Temperatura (°C)
1	2,0 (±0,1)	0	45	125
2	2,0 (±0,1)	50	45	125
3	2,0 (±0,1)	100	45	125
4	2,0(±0,1)	200	45	125
5	2,0 (±0,1)	300	45	125

Após a deposição da intercamada nas diferentes condições acima citadas, fez-se a deposição do filme de TiN, sob uma atmosfera de nitrogênio. Para todas as amostras de 1 a 5, o filme foi depositado em condições idênticas, conforme tabela 4.

Tabela 4: Parâmetros de deposição do filme de TiN da série de tensão de polarização

Amostras	Temperatura (°C)	Pressão (Pa)	Tensão de polarização (V)	Tempo (s)
1 a 5	125	$4,0 \times 10^{-1}(\pm 0,1)$	100	120

A segunda série de amostra foi realizada variando-se a temperatura de deposição do filme. A tabela 5 traz os parâmetros da deposição da intercamada de Ti, e, na tabela 6, os parâmetros para a deposição do filme de TiN.

Tabela 5: Parâmetros de deposição da intercamada de Ti da série da temperatura

Amostra	Pressão (Pa)	Tensão de polarização (V)	Tempo (s)	Temperatura (°C)
6	2,0 (±0,1)	300	45	25
7	2,0 (±0,1)	300	45	50
8	2,0 (±0,1)	300	45	100
9	2,0 (±0,1)	300	45	150
10	2,0 (±0,1)	300	45	200

A amostra de número 6 foi depositada com as resistências da câmara desligadas, e a temperatura resultante é devido ao aquecimento da câmara durante a etapa de bombardeamento iônico.

Tabela 6: Parâmetros de deposição do filme de TiN da série da temperatura

Amostra	Pressão (Pa)	Tensão de polarização (V)	Tempo (s)	Temperatura (°C)
6	$6,0 \times 10^{-1} (\pm 0,1)$	100	120	25
7	$6,0 \times 10^{-1} (\pm 0,1)$	100	120	50
8	$6,0 \times 10^{-1} (\pm 0,1)$	100	120	100
9	$6,0 \times 10^{-1} (\pm 0,1)$	100	120	150
10	$6,0 \times 10^{-1} (\pm 0,1)$	100	120	200

2.3. Caracterização dos filmes finos

2.3.1. Microscopia Eletrônica de Varredura

As análises de MEV foram realizadas em um equipamento modelo *Superscan* SSX-550, fabricado pela empresa *Shimadzu*, instalado no Laboratório de Caracterização de Materiais (LCMat) da Universidade de Caxias do Sul. Para esta análise, as amostras foram cortadas em sua seção transversal, lixadas e polidas. Posteriormente, as amostras foram limpas através de ultrassom, estando imersas em acetona PA.

2.3.2. Difração de Raios X

O estudo da estrutura cristalina foi realizado em um difratômetro de raios X modelo XRD-600, fabricado pela *Shimadzu*, com radiação $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). Este equipamento também se localiza no LCMat da UCS. As análises foram feitas com 2θ variando de 30° a 80° em intervalo de $2^\circ/\text{min}$. Utilizou-se configuração de ângulo rasante de 1° , com rotação da amostra.

2.3.3. GD-OES

A técnica de GD-OES foi utilizada para análise da composição química *versus* profundidade da amostra, a partir da superfície revestida. O equipamento utilizado foi o modelo *GD-Profiler 2*, fabricado pela *Horiba Scientific*, localizado no Laboratório de Caracterização de Superfícies em Nanoescala (LACASUNE) da UCS. O equipamento foi operado em modo de corrente contínua, com potência da fonte configurada para 20 W. A figura 13 traz uma fotografia do equipamento instalado nas dependências da Universidade de Caxias do Sul.



Figura 13: GD-OES instalado no LACASUNE da UCS

2.3.4. Nanoindentação

A técnica de nanoindentação foi utilizada para medição da dureza superficial do filme. O equipamento utilizado foi um *NanoTest-600*, fabricado pela empresa *Micro Materials Ltd.*, e instalado também no LACASUNE da UCS. A figura 14 mostra o equipamento, e a 15 mostra em detalhe o aparato para realização de ensaios de nanoindentação.



Figura 14: *Nanotest-600* instalado no LACASUNE da UCS

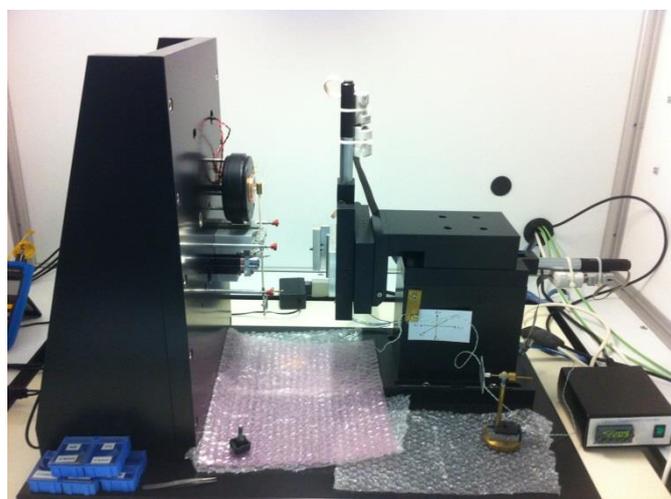


Figura 15: Aparato para realização de ensaios de Nanoindentação

As análises de nanoindentação foram realizadas em profundidade de 30 nm, para evitar a influência do substrato. Nesta profundidade, se está respeitando a condição de profundidade máxima de 10% da espessura do filme [28]. A ponta utilizada foi a de modelo Berkovich, que é uma pirâmide de três faces. A taxa de carregamento utilizada foi de 0,01 mN/s, iniciando em 0,01 mN. Foram feitas 20 repetições para cada amostra.

2.3.5. Esclerometria linear

Os ensaios de esclerometria linear foram realizados no mesmo equipamento utilizado para análises de nanoindentação, o *NanoTest-600*, fabricado pela empresa *Micro Materials Ltd*. O equipamento dispõe de um dispositivo específico para este tipo de ensaio. A ponta utilizada para estas medições foi um penetrador de diamante de geometria cônica, com ângulo de 90° e diâmetro da ponta de $5\ \mu\text{m}$ [29, 36]. Os ensaios iniciaram com uma trilha de $100\ \mu\text{m}$ com carga constante de $0,01\ \text{mN}$, seguindo de aumento de carga constante à uma taxa de $0,3\ \text{mN/s}$ até a carga limite de $200\ \text{mN}$. A velocidade de riscamento foi de $1\ \mu\text{m/s}$ ao longo de toda a trilha. A figura 16 mostra a força normal aplicada ao filme ao longo da trilha.

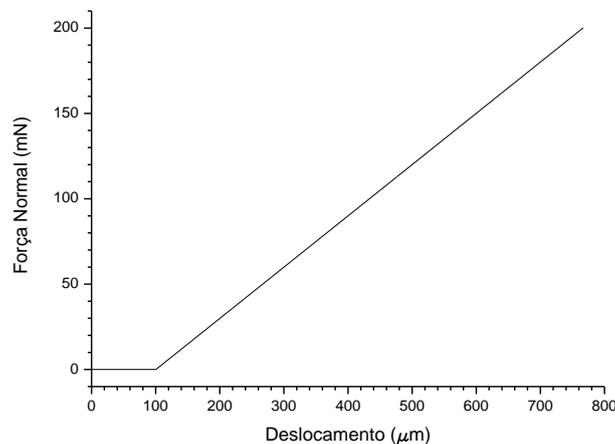


Figura 16: Força normal aplicada nos ensaios de esclerometria linear. O gráfico em questão refere-se à primeira trilha da amostra de número 1.

Para a determinação da carga crítica das amostras, considerou-se o ponto onde se percebe a primeira alteração no perfil de carga lateral nas curvas de carga lateral *versus* deslocamento da ponta. Estes pontos foram analisados em conjunto com imagens de microscopia óptica, podendo ser então relacionados com a mudança do regime de deformação do filme, saindo de uma deformação elástica para uma deformação plástica [25]. Desta forma, estas análises permitiram definir a carga crítica para a mudança do regime de deformação dos filmes. Na sequência, a figura 17 mostra as 5 trilhas da amostra 3. Para cada amostra, foram feitas 5 repetições, e a média dos 5 valores foi considerada como carga crítica de deformação do filme.

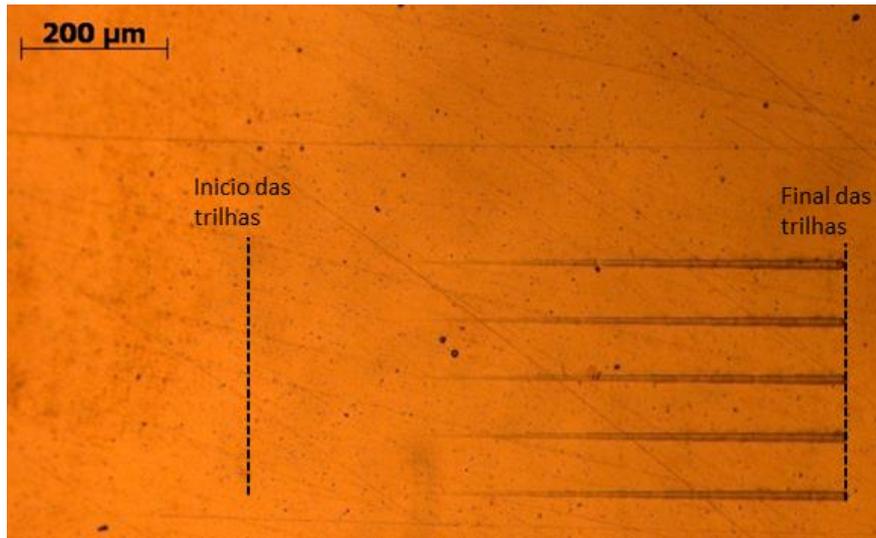


Figura 17: Trilhas da amostra 3 formadas no ensaio de esclerometria linear.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Variação da tensão de polarização aplicada na deposição da intercamada

3.1.1. Estrutura e Morfologia dos Filmes

A figura 18 traz uma imagem de MEV em seção transversal da amostra 3. Para estas análises, as amostras foram cortadas em seção transversal, seguidas de lixamento e polimento.

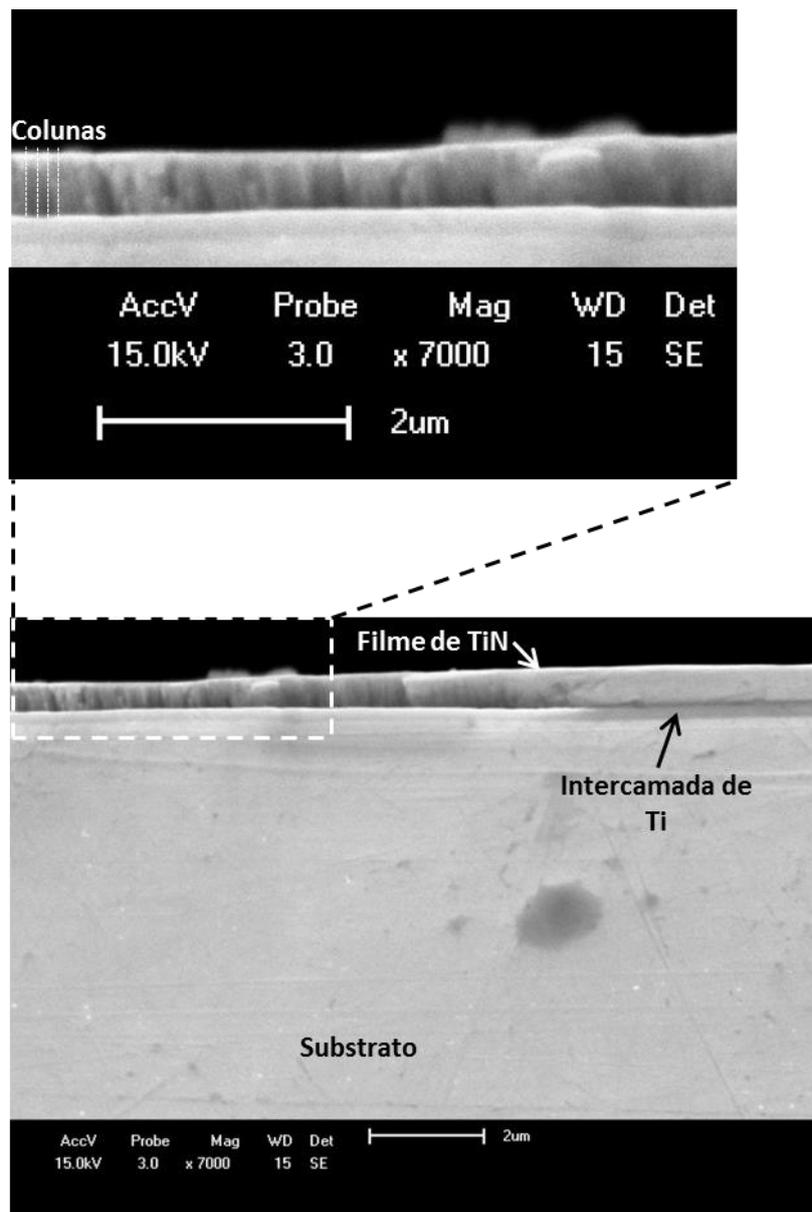


Figura 18: Imagem de MEV em seção transversal da amostra 3.

A análise da figura 18 evidencia a existência do filme de TiN e da intercamada de Ti. Esta imagem é representativa para as outras imagens geradas de todas as amostras de 1 a 5. Através destas, foi possível realizar a medição de espessura dos filmes formados. Os resultados obtidos mostram que os filmes tem espessuras total de 700 nm, sendo 250 nm de intercamada de Ti e 450 nm de filme de TiN, sendo que estas características são constantes e independente da tensão de polarização aplicada durante a deposição da intercamada.

Analisando-se a figura 18, é possível também observar que o filme de TiN apresenta estrutura colunar, com vazios localizados, principalmente, nas regiões inferiores das colunas. Esse tipo de estrutura é comum para filmes de TiN depositados por processos PVD [37]. Seguindo o modelo de estruturas por zonas de Thornton [14], essa estrutura é caracterizada como estrutura da Zona I. Esse tipo de estrutura é formada em processos com altas taxas de deposição e baixas temperaturas. Nessas condições, não há energia nem tempo suficientes para que os átomos possam se rearranjar na superfície do substrato e formar estruturas mais homogêneas e compactas [14, 17, 18,20,37-39].

3.1.2. Estrutura Cristalina

Os difratogramas correspondentes às amostras com variação da tensão de polarização aplicada são apresentados na figura 19. Para interpretação dos resultados, a base de dados CRYSTMET foi consultada via Portal da Pesquisa Capes. As seguintes fichas foram usadas como referência: ficha número 131986 para TiN_x , ficha número 135185 para Ti_2N , ficha número 29058 para α -Fe e ficha número 29059 para γ -Fe.

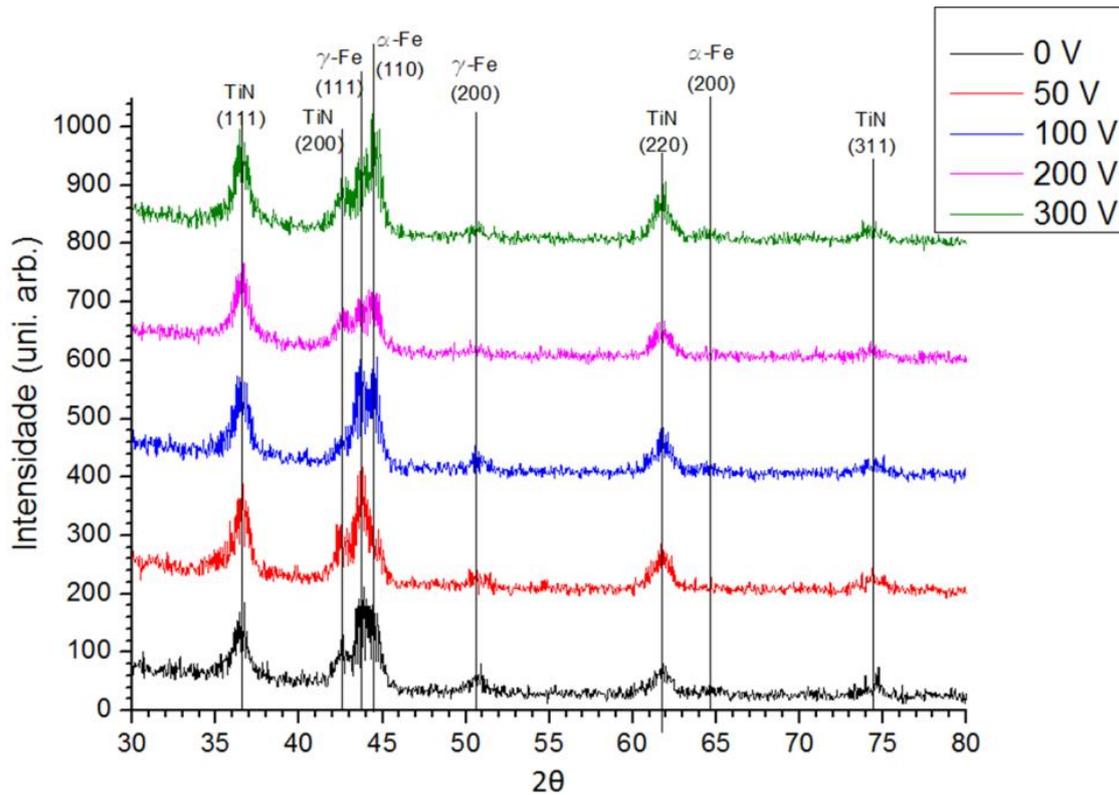


Figura 19: Difratogramas de amostras depositadas sob diferentes tensões de polarização na intercamada de Ti.

Analisando-se os difratogramas, pode-se constatar a presença dos picos (111), (200), (220) e (311) referentes ao filme fino de TiN de estrutura tipo NaCl (cúbica de face centrada), com os átomos de N preenchendo os interstícios entre os átomos de Ti. Além disso, também é possível verificar a existência dos picos de γ -Fe, provenientes do substrato de aço inoxidável austenítico, e dos picos de α' -Fe, que são referentes à formação de uma estrutura martensítica na superfície do substrato, decorrentes de deformações plásticas ocasionadas durante o polimento da amostra [40].

As amostras depositadas com diferentes tensões de polarização apresentaram orientação preferencial para o crescimento nos planos (111), (200) e (220). Conforme referências, estes 3 são os planos de orientação preferencial mais comumente encontrados em filmes de TiN, sendo que o crescimento preferencial na orientação (111) é relacionado às melhores propriedades mecânicas do filme [12,41-43].

A orientação dos filmes é explicada por *Zhao et. al.* [12] pelo modelo da energia global para crescimento de filmes de TiN. Conforme o modelo apresentado, o filme

tende a crescer preferencialmente nas direções que resultem em um menor acúmulo de energia interna no filme. O plano (200) é o que tem o menor acúmulo de energia interna resultante de tensões superficiais no filme. O plano (111) possui o menor acúmulo de energia interna ocasionado por tensões internas do filme, e o plano (220) é o que tem menor acúmulo de energia interna resultante da energia de freamento dos íons que chegam ao filme durante sua formação. A equação 2 apresenta a fórmula de *Zhao et. al.* como modelo matemático para a orientação de crescimento dos filmes de TiN.

$$W_{hkl} = S_{hkl} + U_{hkl} + E_{hkl} \tag{2}$$

Onde:

W é a energia total do filme;

S é a energia proveniente das tensões superficiais do filme;

U é a energia proveniente das tensões internas do filme;

E é a energia interna do filme resultante das energias de freamento dos íons

Desta forma, o modelo de *Zhao et. al.* explica a existência dos três planos mais comumente encontrados em filmes de TiN, sendo que a orientação preferencial vai ser consequência do equilíbrio entre estas diferentes energias e o quanto cada plano contribui para a energia global do filme[12,41-43]. Assim, é possível concluir que, nas amostras de 1 a 5, as três formas de energia fazem contribuições semelhantes para a orientação dos cristais que formam os filmes, sendo que a energia advinda das tensões internas do filme faz uma contribuição ligeiramente maior, visto que o pico (111) tem intensidade um pouco superior aos picos (200) e (220). [41-43]. Posteriormente neste trabalho, este mesmo modelo será utilizado para a interpretação dos difratogramas da série de variação de temperatura de deposição dos filmes,

Os difratogramas também mostram que não há a formação de quaisquer outros tipos de compostos na amostra. Este resultado, juntamente com a imagem de MEV apresentada na figura 18, que mostra claramente a existência da intercamada de Ti em contraste com o substrato e o filme de TiN, indica que a interface substrato/intercamada é do tipo abrupta, podendo existir a formação de travamentos mecânicos nas rugosidades. Entre a intercamada de Ti e o filme de TiN encontra-se uma interface do tipo difusa, devido à interação química existente entre os dois materiais. Esta interface pode ser percebida analisando a figura 20 da seção seguinte.

3.1.3. Composição Química

A figura 20 apresenta a análise química qualitativa em função da profundidade obtida por GD-OES da amostra 5.

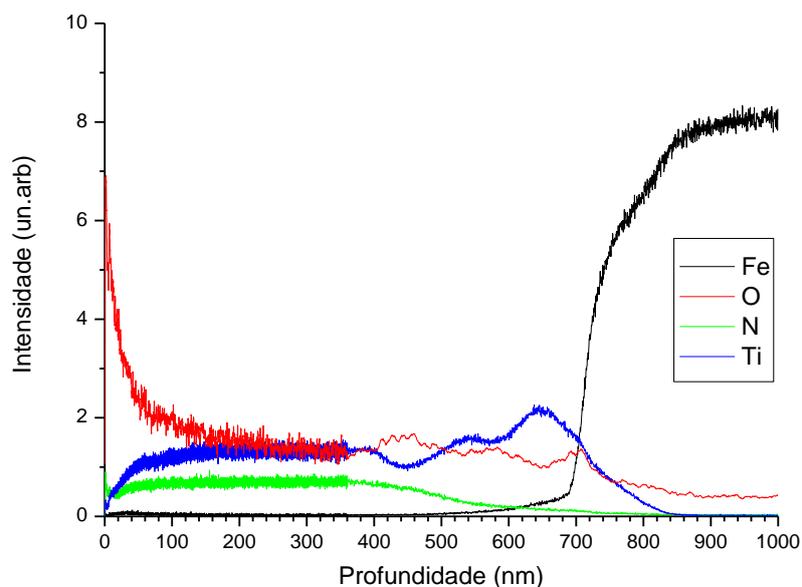


Figura 20: Composição química *versus* profundidade da amostra 5

Na análise primária do gráfico gerado pela análise de GD-OES, é possível confirmar a existência da intercamada de Ti que foi observada nas imagens de MEV. Além disso, observa-se também que, na região do filme, a proporção N/Ti se mantém constante. Ainda, é possível observar a migração do N para a intercamada de Ti, indicando a formação de uma interface difusa entre esta e o filme de TiN. Todas as amostras de 1 a 5 apresentaram resultados semelhantes nestes quesitos, sendo que os gráficos de GD-OES das 5 amostras são bastante próximos.

A proporção N/Ti permite avaliar mudanças e não-homogeneidades na composição química dos filmes finos depositados. Esses resultados estão expressos na figura 21, relacionando a proporção N/Ti com a tensão de polarização aplicada na deposição da intercamada.

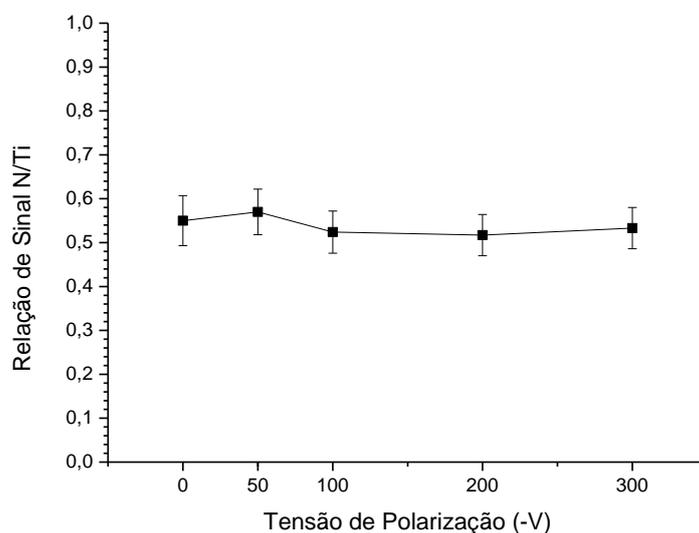


Figura 21: Relação de sinal de GD-OES N/Ti para as amostras depositadas com tensão de polarização variando de 0 V a 300 V

Analisando-se a figura 21, percebe-se que a tensão de polarização aplicada durante a deposição da intercamada não interfere na proporção N/Ti do filme. Este fator é importante em se tratando de filmes finos decorativos, uma vez que a proporção destes elementos tem relação com a coloração do filme formado [5].

Outro ponto estudado foi a análise dos sinais de oxigênio presentes na região da intercamada de cada amostra. A presença de oxigênio no filme pode reduzir a resistência e adesão do mesmo ao substrato, uma vez que esse contaminante interfere negativamente na estrutura do filme formado [14]. A figura 22 mostra os sinais de oxigênio obtidos no GD-OES de cada amostra, e, posteriormente, suavizados através de métodos estatísticos.

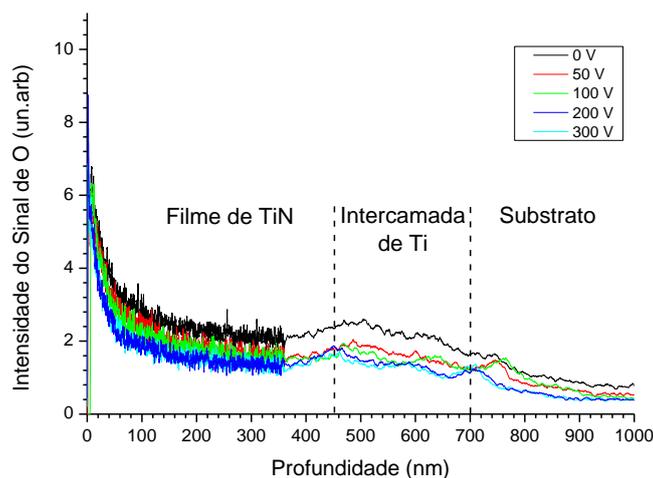


Figura 22: Perfil do sinal de oxigênio presente no filme conforme tensão de polarização

Repetindo-se a metodologia da análise anterior, fez-se uma análise para verificar o teor de oxigênio presente na intercamada de Ti e nos filmes formados nas amostras de 1 a 5. Os resultados estão expressos na figura 23.

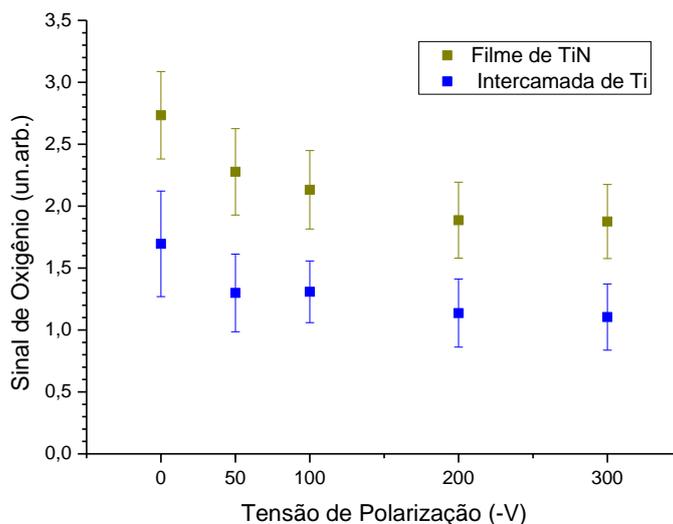


Figura 23: Intensidade do sinal de oxigênio na intercamada de Ti e nos filmes de TiN

Essa análise mostra uma tendência de diminuição do teor de oxigênio na intercamada e no filme, quando a intercamada é depositada com uma maior tensão de polarização. Este fenômeno pode ser explicado através de uma combinação de dois fatores. Primeiramente, devido à maior energia de bombardeamento da superfície decorrente da maior tensão de polarização, o que leva à remoção dos óxidos aderidos à superfície do substrato [44-46]. Além deste fator, há ainda uma contribuição do

efeito de *gettering* causado pelo Ti da intercamada na superfície do substrato. O efeito de *gettering* ocorre quando os íons de Ti reagem com os óxidos presentes na superfície do substrato formando um composto com menor pressão de vapor, o que facilita a remoção das camadas oxidadas. Um aumento na tensão de polarização aumenta a reatividade dos íons de Ti que chegam à superfície da amostra, aumentando este efeito [14, 47].

Uma vez que os óxidos presentes na superfície do substrato podem migrar da interface para a intercamada e para dentro do filme, a diminuição dos óxidos naquela superfície leva também à diminuição da contaminação por oxigênio no filme como um todo. Este comportamento está bem explícito no gráfico da figura 23, que mostra que os teores de oxigênio do filme e da intercamada seguem o mesmo comportamento de redução com o aumento da tensão de polarização.

3.1.4. Dureza em Escala Nanométrica

Os resultados das análises de nanoindentação mostraram que a dureza do filme de TiN independe da tensão de polarização utilizada na deposição da intercamada de Ti, indicando que a dureza do filme nestas condições não está relacionada ao teor de oxigênio presente na intercamada e no filme. Os resultados da análise de nanoindentação são apresentados na figura 24.

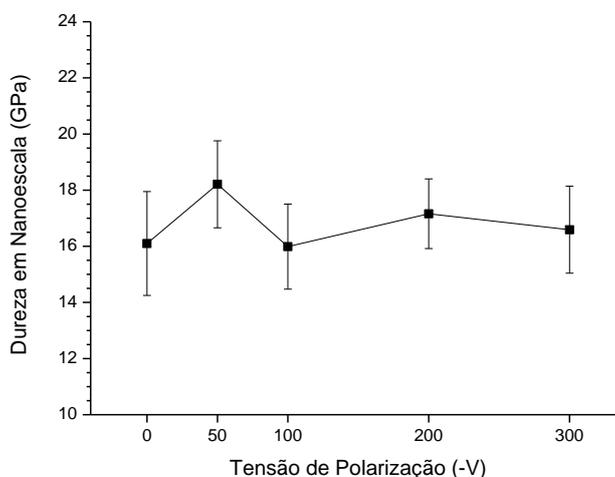


Figura 24: Dureza em nanoescala dos filmes de TiN em função da tensão de polarização aplicada

3.1.5. Carga Crítica de Mudança de Regime de Deformação

A figura 25 mostra a imagem de microscopia óptica da trilha 3 da amostra depositada sem tensão de polarização (amostra 1). Junto da imagem, há o gráfico correspondente de carga lateral *versus* deslocamento da ponta, resultante do ensaio de esclerometria linear. São indicados os pontos de início e fim da trilha, bem como o ponto considerado como sendo o de mudança de regime de deformação, para determinação do L_c .

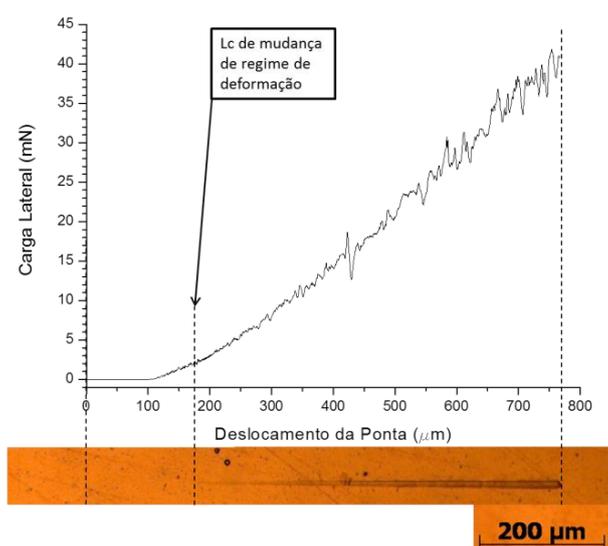


Figura 25: Trilha número 3 da amostra depositada sem tensão de polarização (amostra 1), com indicação do ponto onde foi considerado o L_c .

Analisando a figura 25, percebe-se que o ponto onde ocorre a primeira mudança sutil no perfil da carga lateral aplicada na ponta coincide com o ponto onde a trilha começa a se tornar visível na amostra. Isso indica que neste ponto, a carga aplicada pela ponta no filme é suficiente para deformar o filme plasticamente. Assim, a carga correspondente a este ponto será definida como a carga crítica para mudança do regime de deformação (L_c), indicando o ponto em que o filme passa de um regime de deformação elástica para deformação plástica [25, 28].

Seguindo o mesmo método foram analisadas as cargas críticas de mudança de regime de deformação das 5 trilhas das amostras de 1 a 5, e a partir disso pode-se

traçar um gráfico indicando como a L_c varia em função da tensão de polarização aplicada na deposição da intercamada.

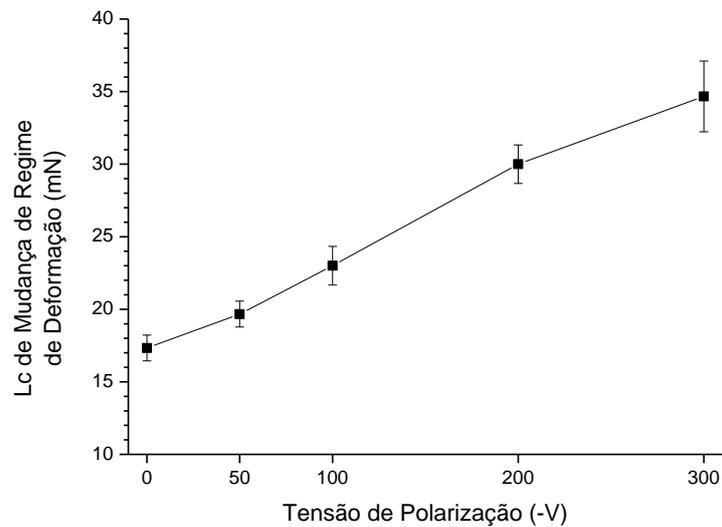


Figura 26: Carga crítica de mudança de regime de deformação em função da tensão de polarização aplicada

Analisando a figura 26, percebe-se que a tensão de polarização aplicada ao substrato durante a deposição da intercamada tem influência na carga crítica de mudança de regime de deformação dos filmes. Percebe-se que a L_c medida para os filmes aumenta de forma linear em função do aumento da tensão de polarização. Esse comportamento pode ser relacionado às mudanças na condição de crescimento da intercamada.

A variação da L_c pode ser relacionada ao teor de oxigênio presente na intercamada de Ti e no filme de TiN, uma vez que esta é a única característica observada dos filmes depositados que sofreu alteração com a variação da tensão de polarização. A figura 27 apresenta como se comporta a L_c de mudança de regime de deformação em função da intensidade do sinal de oxigênio presentes na intercamada e no filme, medidos por GD-OES.

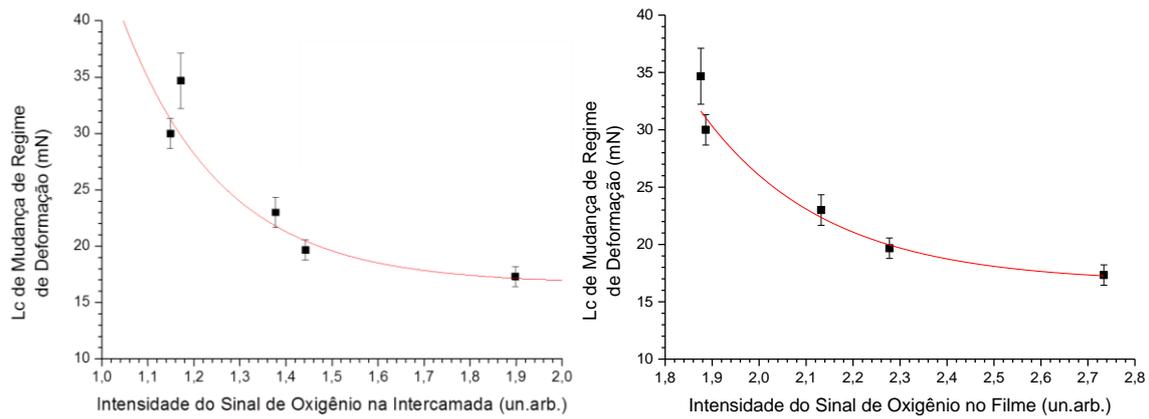


Figura 27: Variação da L_c conforme o teor de oxigênio presente na intercamada e no filme

Analisando a figura 27, percebe-se que a L_c segue um decaimento exponencial conforme o teor de oxigênio presente na intercamada aumenta. O mesmo comportamento é observado em relação ao teor de oxigênio presente no filme. O oxigênio age como um contaminante, dificultando a interação do filme de TiN com a intercamada de Ti. Assim, a capacidade do sistema substrato/Ti/TiN de suportar a aplicação de cargas reduz, de forma que os filmes com maior teor de oxigênio vão deformar plasticamente em cargas menores [2, 14, 48].

3.2. Variação da Temperatura de Deposição dos Filmes

3.2.1. Estrutura e Morfologia dos Filmes

As análises de MEV das amostras de 6 a 10 mostraram a existência de falhas na superfície do filme da amostra 6, depositado em temperatura ambiente (25°C), o que não foi observado nas outras amostras, depositadas com aquecimento da câmara. Isso indica a dificuldade de formação e adesão do filme ao substrato em condições de baixa temperatura. A figura 28 mostra uma imagem da superfície do filme da amostra 6, onde é possível identificar diversos pontos de falha.

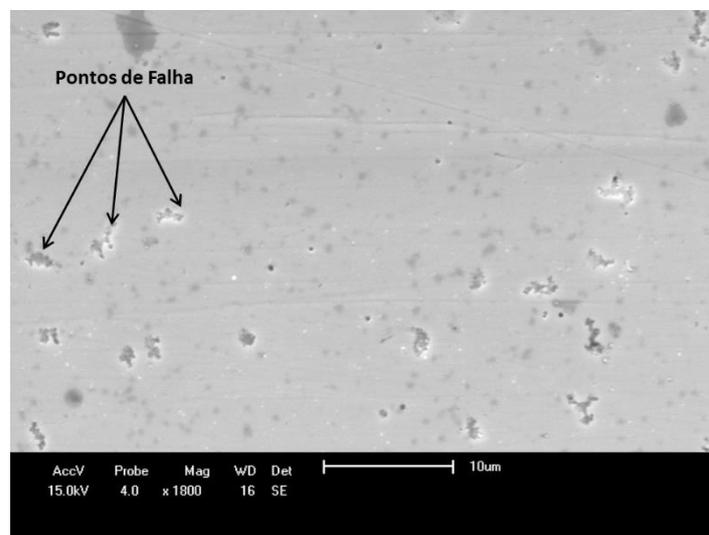


Figura 28: Imagem da superfície do filme depositado à temperatura ambiente, exibindo diversos pontos de falha.

Além disto, através de análises de MEV em seção transversal, foi possível medir a espessura dos filmes formados. Para as amostras de 6 a 10, a espessura dos filmes foi constante, independente da variação da temperatura, e ficou na ordem de 2 µm para o filme de TiN e de 500 nm para a intercamada de Ti, totalizando um filme de 2,5 µm de espessura. A figura 29 traz uma imagem de seção transversal da amostra de número 8, onde é possível observar o filme de TiN e a intercamada de Ti. Em relação à série anterior, os filmes depositados nesta série têm maior espessura devido à troca dos cátodos de Ti que ocorreu entre a deposição das amostras da primeira e segunda séries, que levou às alterações nos parâmetros de deposição. Por este motivo, os

resultados não podem ser comparados entre uma série e outra, mas somente dentro de cada série.

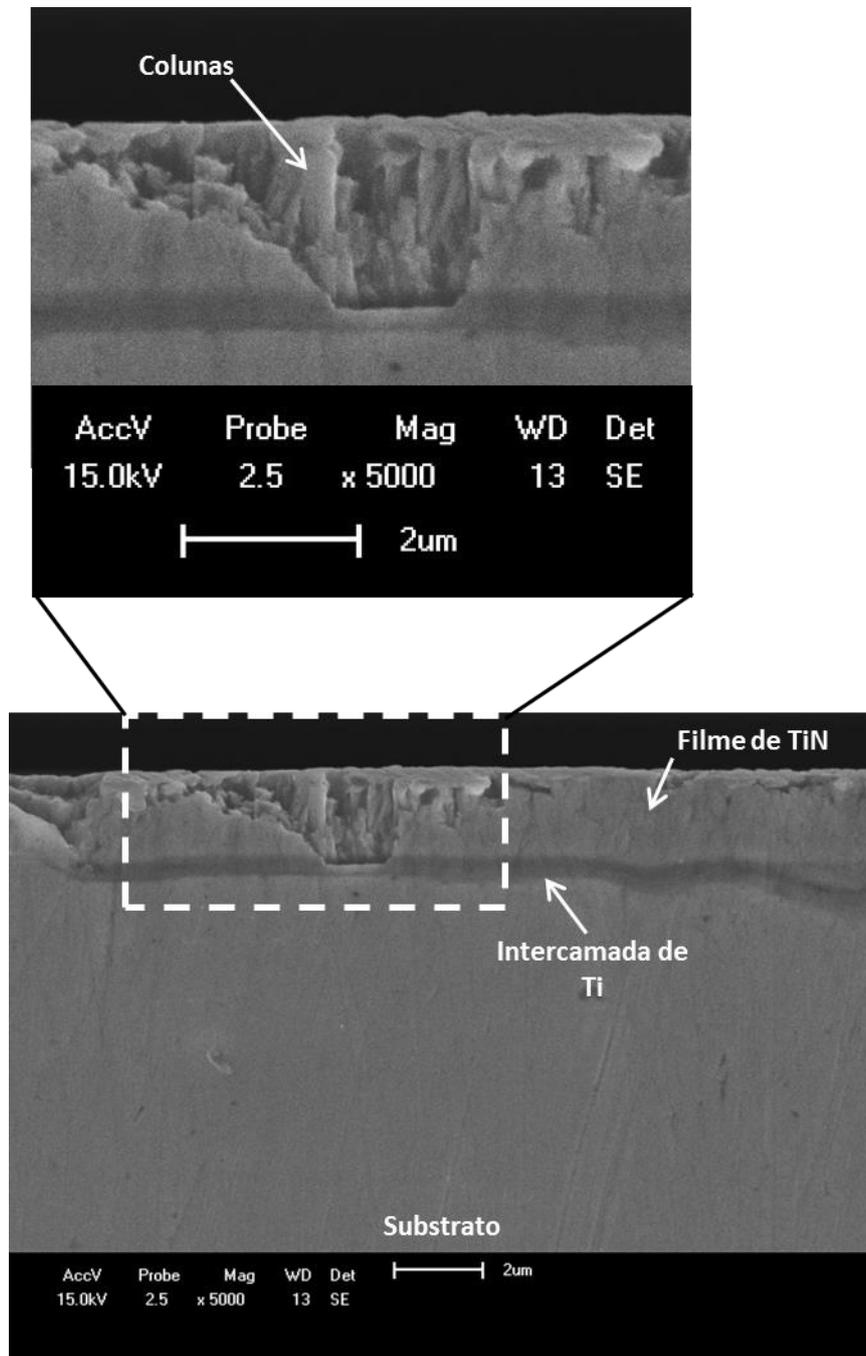


Figura 29: Imagem de seção transversal do filme da amostra 8, depositado à 100°C.

Nesta região do filme há um ponto onde houve quebra do filme próximo à superfície de análise, permitindo a visualização da microestrutura do filme formado. É possível observar que o filme foi formado em uma estrutura colunar, com colunas irregulares de diferentes tamanhos.

3.2.2. Estrutura Cristalina

Os difratogramas correspondentes às amostras 6 a 10 são apresentados na figura 30. Os resultados foram interpretados com as mesmas fichas utilizadas nas análises das amostras anteriores.

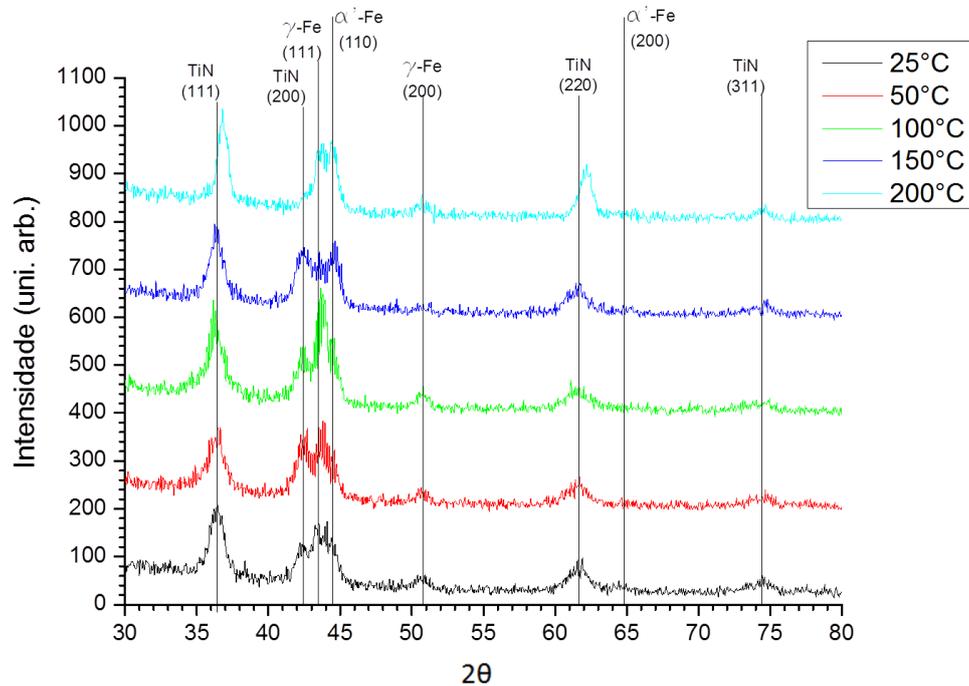


Figura 30: Difratogramas das amostras conforme temperatura de deposição

O primeiro ponto a ser observado, é que, assim como as amostras de 1 a 5 (figura 19), as amostras de 6 a 10 também apresentam os picos referentes às estruturas γ -Fe e α' -Fe, provenientes do substrato austenítico e da transformação martensítica induzida pela deformação plástica do mesmo [40].

Os difratogramas das amostras 6 a 10 mostram que, em todos os casos, o filme depositado trata-se de TiN com estrutura cúbica CFC. Os filmes depositados entre 25°C e 150°C tem orientação preferencial distribuída entre os planos (111) e (200), com uma leve contribuição dos planos (220) e (311). Na amostra depositada à 200°C, a orientação (200) reduz consideravelmente, de forma que o filme tem orientação preferencial (111), com um incremento observado também na orientação (220). Seguindo o modelo de *Zhao et. al.* [12], essa mudança é consequência da competição

de energias internas, onde, nestas condições, a energia de freamento e as tensões internas do filme possuem uma contribuição maior na orientação cristalográfica do mesmo em comparação com as amostras depositadas em temperaturas inferiores. Desta forma, nestas condições, o filme cresce preferencialmente nas orientações (111) e (220). De mesmo modo, pode-se concluir que a tensão superficial do filme faz uma contribuição menor à energia interna total do mesmo na amostra depositada à 200°C, de forma que o pico (200) reduz de intensidade. A figura 31 mostra a variação da intensidade dos picos (111) e (220) em relação ao pico (200) conforme a variação da temperatura de deposição. É possível perceber que a intensidade relativa dos apresentam tendência a se manter constantes até 150°C, seguido de um súbito aumento na amostra depositada à 200°C, tanto para os planos (111) e (220).

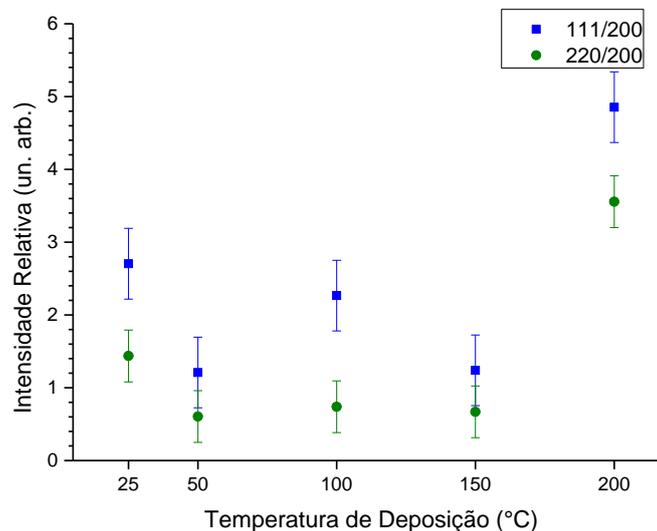


Figura 31: Intensidade dos picos (111) e (220) em relação ao pico (200) das amostras depositadas sob diferentes temperaturas.

Outro ponto a ser analisado, é que os picos de TiN da amostra 10 estão levemente deslocados para a direita, em relação aos picos das amostras de 6 a 9. Isso é sinal da existência de um esforço compressivo na microestrutura do material. Os resultados de GD-OES dessas amostras, que serão apresentados na seção posterior, explicarão a ocorrência desse fenômeno.

Como nas análises do efeito da tensão de polarização, os difratogramas mostram que não há a formação de quaisquer outros tipos de compostos na amostra.

Analisando também a imagem de MEV da figura 29, pode-se chegar à mesma conclusão vista na seção anterior, indicando que a interface substrato/intercamada é do tipo abrupta, podendo existir a formação de travamentos mecânicos nas rugosidades. Da mesma forma, na interface filme/intercamada, ocorre a formação de uma interface de difusão, explicitada pela difusão do nitrogênio do filme na intercamada, como pode-se ver na figura 32, a seguir.

3.2.3. Composição Química

Os resultados de GD-OES das amostras depositadas em diferentes temperaturas apresentaram perfis bastante semelhantes. A figura 32 mostra o perfil obtido em GD-OES da amostra 7 (depositada à 50°C), sendo este representativo para todas as amostras de 6 a 10.

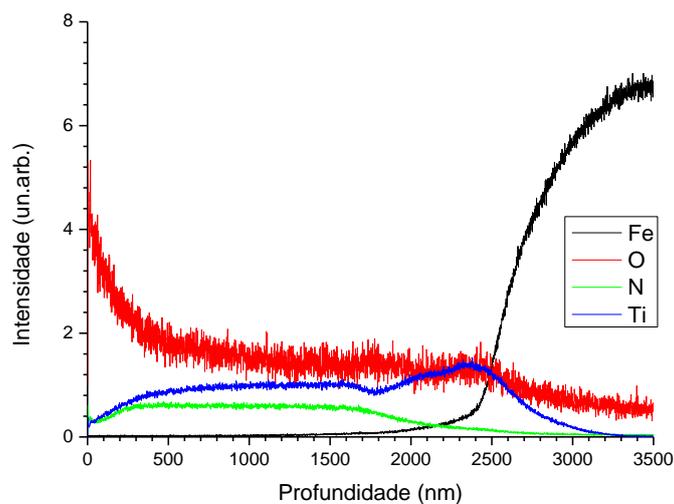


Figura 32: Composição química *versus* profundidade da amostra 7

Analisando a figura 32, percebe-se que o filme depositado tem a mesma estrutura dos filmes das amostras 1 a 5, sendo compostos de uma intercamada de Ti entre o filme de TiN e o substrato. Pode-se também perceber que a proporção N/Ti ao longo do filme sofre pouca alteração na medida em que a profundidade aumenta. Além disso, os níveis de oxigênio presentes nessa amostra são semelhantes aos níveis observados nas amostras anteriores.

Seguindo o procedimento das análises anteriores, fez-se uma análise dos níveis de oxigênio presentes nas amostras de 6 a 10. Os resultados são expressos na figura 33.

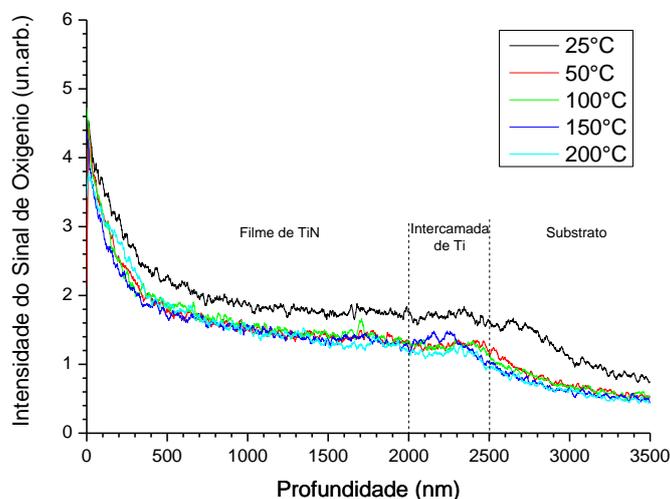


Figura 33: Perfil do sinal de oxigênio presente no filme conforme temperatura de deposição.

A análise da figura 33 mostra que houve uma diferença significativa na contaminação por oxigênio da amostra depositada a 25°C para as amostras depositadas de 50°C a 200°C. Esse resultado indica que o aquecimento auxilia na remoção do oxigênio presente na câmara e no substrato, o que vai afetar o teor de oxigênio presente no filme. Do ponto de vista tecnológico, esse resultado tem suma importância no desenvolvimento de filmes finos decorativos, uma vez que o teor de oxigênio presente no filme pode alterar diversas propriedades do mesmo, como a adesão ao substrato e a coloração do filme formado. O maior nível de oxigênio pode também ser o responsável pelos pontos de falha da amostra 6, vistos na figura 28 [46, 47, 49-52].

O teor de oxigênio dos filmes, tanto os apresentados na figura 33 como os da figura 22 (amostras 1 a 5), podem ser analisados em duas etapas distintas. A primeira etapa corresponde ao pico inicial de oxigênio, presente na parte mais superficial da amostra, que é consequência da exposição do filme à atmosfera, formando uma camada de óxidos na superfície do filme após a deposição. A segunda etapa é após esse pico inicial, quando os níveis de oxigênio se mantêm mais ou menos constantes

ao longo do filme. Esse oxigênio é proveniente da atmosfera da câmara e da superfície do substrato, ficando presente ao longo de todo o filme e da intercamada. A deposição dos filmes em um processo com aquecimento auxilia na remoção desse oxigênio, diminuindo o teor que será incorporado ao filme [50].

Outra análise realizada em cima dos dados obtidos por GD-OES foi a relação entre o sinal de N/Ti na composição dos filmes. O resultado dessa análise é apresentado na figura 34 em função da temperatura de aquecimento da câmara durante o processo.

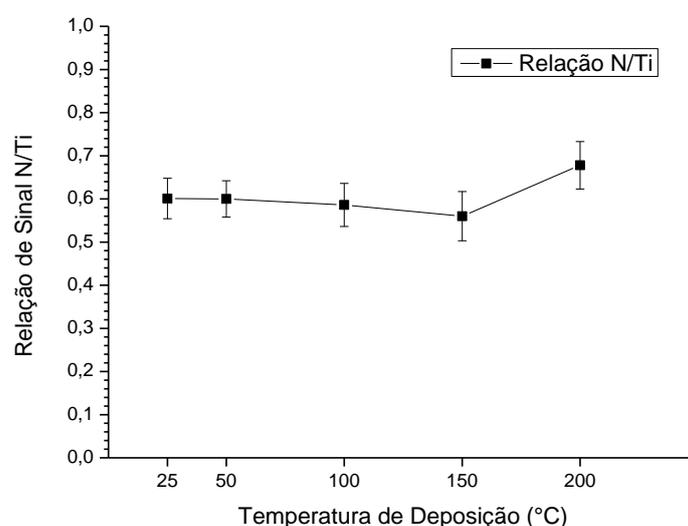


Figura 34: Relação de sinal N/Ti em função da temperatura de deposição.

Analisando os resultados apresentados na figura 34, percebe-se que a relação entre N/Ti se manteve constante para as amostras depositadas até 150°C. A única amostra que apresentou variação foi a depositada a 200°C, onde o teor de nitrogênio em relação ao teor de titânio sofre um aumento significativo.

O aumento na proporção N/Ti observado explica o deslocamento dos picos de difratometria referentes ao filme depositado na temperatura de 200°C. O maior nível de nitrogênio pode ser relacionado à formação de tensões compressivas na microestrutura do filme, reduzindo a distância interplanar e deslocando os picos de DRX para ângulos maiores. Esse comportamento já foi observado em outros trabalhos anteriormente para filmes de TiN_x superestequiométricos (quando $x > 1$) [53-55].

A variação do teor de nitrogênio observada é característica de filmes com a estrutura TiN_x , uma vez que, nesta estrutura, o valor de X é diretamente proporcional à temperatura de deposição do filme [55]. Como consequência do aumento do teor de nitrogênio na amostra 10, se observa que a mesma apresenta também uma variação significativa na coloração do filme, como mostrado na figura 35. Os círculos cinzas visto nas amostras são as crateras formadas nas análises de GD-OES.

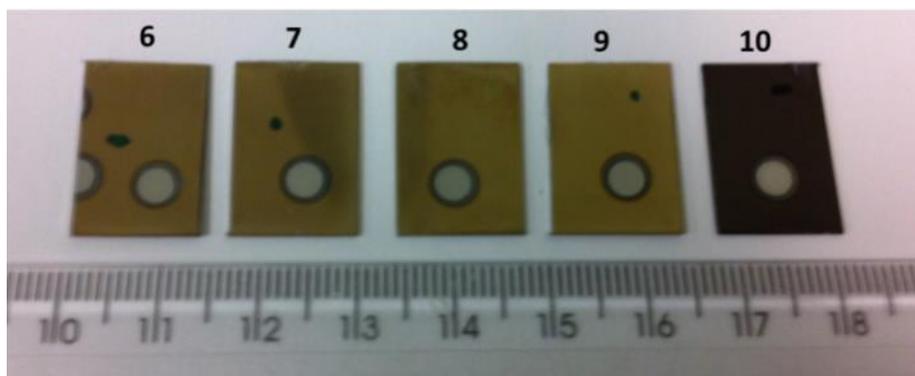


Figura 35: Variação de coloração das amostras 6 a 10

Essa variação de cor é diretamente relacionada ao teor de nitrogênio na composição do filme. Diversos trabalhos já mostraram que a variação de cores dos filmes de TiN com consequência do teor de nitrogênio, e, até filmes de ZrN, seguem o modelo de Drude de elétrons livres, onde os metais são compostos por íons positivos estáticos imersos em um “mar de elétrons” que podem se mover livremente dentro do metal. À medida que átomos de nitrogênio são incorporados ao metal, os elétrons livres do mesmo vão sendo consumidos, e o titânio vai perdendo sua natureza metálica. Como consequência, menos luz é refletida pelo filme, levando à coloração escurecida dos filmes com alto teor de nitrogênio, como a amostra 10 vista na figura 35 [7,19,46,56].

3.2.4. Dureza em Escala Nanométrica

Os resultados das análises de nanoindentação das amostras de 6 a 10 são apresentados na figura 36.

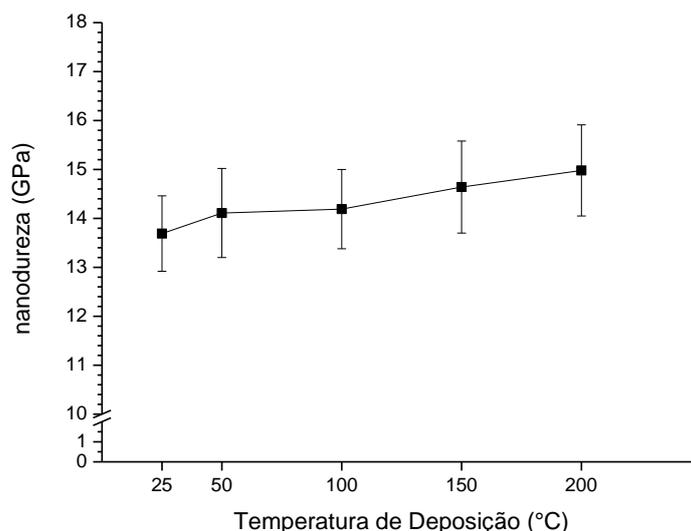


Figura 36: Dureza em nanoescala dos filmes de TiN em função da temperatura de deposição

Os resultados apresentados na figura 36 mostram que o filme sofre um leve incremento de dureza com o aumento da temperatura de deposição. Essa variação na dureza pode ser atribuída ao refinamento da estrutura cristalina, uma vez que, em condições de maior energia, a maior mobilidade das partículas permite que estas formem estruturas mais organizadas e com menor quantidade de defeitos.

Outros trabalhos anteriormente já reportaram aumentos de dureza pouco expressivos como consequência do aumento da temperatura [20, 57]. Variações de dureza de maior magnitude são observadas quando, devido ao aumento da temperatura, ocorre uma orientação preferencial (111) bastante expressiva no crescimento do filme. Filmes obtidos com esta orientação preferencial bem definida costumam apresentar um aumento bastante relevante de dureza, acompanhando a orientação do filme. Neste caso, como a orientação (111) dos filmes não sofreu uma variação significativa, a variação de dureza está relacionada ao maior refinamento da estrutura cristalina, que torna o filme mais resistente à aplicação de carga normal à superfície [57, 58].

3.2.5. Carga Crítica de Mudança de Regime de Deformação

A figura 37 mostra a imagem de microscopia óptica da trilha 3 da amostra deposita sob temperatura de 25°C (amostra 6). Junto da imagem, há o gráfico correspondente de carga lateral *versus* deslocamento da ponta, resultante do ensaio de esclerometria linear. São indicados os pontos de início e fim da trilha, bem como o ponto considerado como sendo o de mudança de regime de deformação, para determinação do L_c .

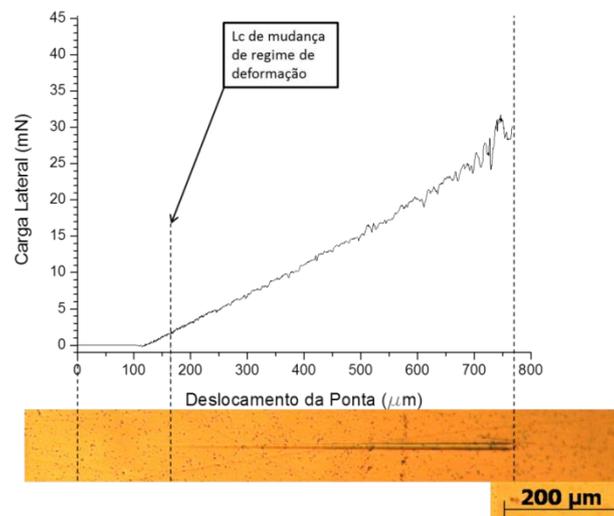


Figura 37: Trilha número 3 da amostra depositada a 25°C (amostra 6), com indicação do ponto onde foi considerado o L_c .

Os resultados apresentados na figura 37 podem ser analisados da mesma forma daqueles apresentados anteriormente na figura 25. O ponto onde ocorre a primeira mudança sutil no perfil da carga lateral aplicada na ponta coincide com o ponto onde a trilha começa a se tornar visível na amostra, indicando a mudança de regime de deformação elástica para deformação plástica. Como na seção anterior, este ponto será utilizado para definição da carga crítica para mudança do regime de deformação [25, 28].

A figura 38 traz os resultados da carga crítica média de mudança do regime de deformação dos filmes em função da temperatura em que foram depositados.

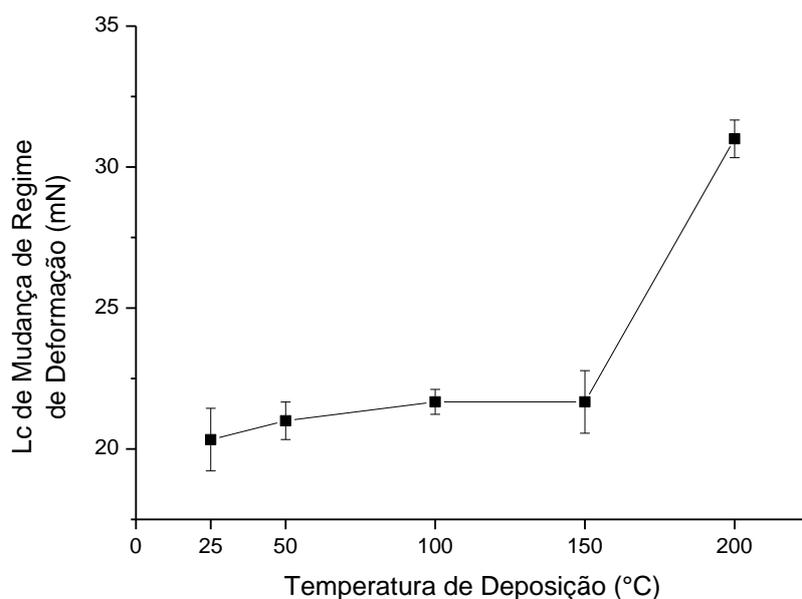


Figura 38: Carga crítica (L_c) média dos filmes em função da temperatura de deposição

Analisando os resultados apresentados na figura 38, é perceptível o aumento da resistência à deformação do filme depositado a 200°C. Nas amostras depositadas entre 25°C e 150°C, o L_c se mantém praticamente constante, com uma mínima variação, ainda dentro do erro experimental.

A L_c medida segue o comportamento visto anteriormente nas intensidades dos planos (111) e (220) em relação ao plano (200) em função da temperatura de deposição. Os planos (111) e (220) são planos de maior densidade atômica quando comparados ao plano (200). Desta forma, a amostra depositada à 200°C, que tem uma orientação preferencial nos planos (111) e (220) em detrimento à orientação (200), apresenta uma estrutura mais compacta, e, por consequência, a capacidade de resistência à cargas mecânicas do filme aumenta. Ainda, o plano (111) possui maior resistência ao escorregamento quando comparado aos planos (220) e (200). Assim, a maior resistência à deformação do filme depositado à 200°C se explica pela orientação preferencial deste nos planos (111) e (220), quando comparado às amostras depositadas em temperaturas inferiores [57, 58].

4. CONCLUSÕES

Amostras de aço inoxidável AISI 304 foram revestidas com filmes de TiN mediante uma aplicação de uma camada intermediária de Ti para aplicações decorativas através de um processo de deposição reativa por arco catódico. Os parâmetros de tensão de polarização do substrato durante a deposição da intercamada de Ti e a temperatura de deposição do filme foram estudados a fim de compreender melhor os efeitos destes nos filmes formados.

A variação da tensão de polarização aplicada durante a deposição da intercamada de Ti modifica o conteúdo de oxigênio nessa intercamada e no filme, e mostrou-se que há uma relação direta entre este conteúdo de oxigênio e a capacidade do filme em absorver cargas mecânicas. Disto se obteve a informação de um parâmetro de processo otimizado para a deposição dos filmes finos decorativos, que leva a um aumento na resistência ao riscamento dos filmes, sem influenciar nas outras propriedades dos mesmos. A série de resultados obtidos nestas condições indica a viabilidade desta alternativa tecnológica para deposição de filmes finos com tensões de polarização diferentes para a intercamada de Ti e o filme de TiN. Assim, pode-se estudar diferentes valores de tensão para a intercamada e o filme, combinando as propriedades decorrentes de cada um em determinadas condições e otimizando as propriedades dos filmes formados.

Os resultados obtidos com as amostras depositadas em diferentes temperaturas mostram que é possível a obtenção de filmes finos de TiN para aplicações decorativas em temperaturas relativamente baixas, com adesão adequada em substratos de AISI 304. Observou-se que a temperatura também influencia na resistência ao riscamento dos filmes, sendo que há um aumento considerável da mesma em amostras depositadas na temperatura de 200°C, relativo à orientação preferencial dos filmes formados. Também foi possível observar que a amostra depositada à temperatura ambiente (25°C) apresentou diversos pontos de falha na superfície do filme, indicando que a deposição de filmes nestas condições não é adequada para filmes com aplicações decorativas.

A amostra depositada em 200°C também evidenciou uma variação na orientação cristalográfica dos filmes de TiN, que pode ser relacionada ao modelo de energia global para crescimento de filmes de TiN. Além disso, o filme depositado nestas condições apresentou uma coloração diferenciada, como consequência do maior teor de nitrogênio presente no filme, seguindo o modelo de Drude do mar de elétrons.

Os resultados obtidos neste trabalho possibilitaram o desenvolvimento de um processo para deposição de filmes finos de TiN em baixas temperaturas e com condições de processo otimizadas para aplicações decorativas em substratos de aço inoxidável AISI 304. Os filmes finos desenvolvidos neste trabalho de mestrado já estão sendo aplicados com sucesso em diversas empresas da região para aplicações decorativas.

5. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Estudar a tensão de polarização aplicada ao substrato durante a deposição do filme de TiN, mantendo a tensão aplicada para a deposição da intercamada de Ti conforme os resultados apresentados neste trabalho.

Realizar análises de esclerometria linear em escala nanométrica com cargas maiores, de forma a causar o deslocamento forçado do filme, a fim de compreender melhor os mecanismos de adesão deste ao substrato.

Estudar a deposição dos filmes obtidos neste trabalho em diferentes substratos para fins decorativos, como aços ao carbono, alumínio, cerâmicos em geral e vidros, de forma a aumentar o campo de aplicação dos revestimentos decorativos.

6. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1]. Burakowski, T. Wierzchon, T. Surface engineering of metals. Principles, equipments, technologies, CRC Press, Florida, 1999, 592p.
- [2]. Bunshah, R.F. Handbook of deposition technologies for films and coatings. Science, Technology and Applications, Noyes Publications, New Jersey, 1994, 885p.
- [3]. Randhawa, H. Hard Coatings for Decorative Applications, Surf. Coat. Tech. 1988;36:829-36
- [4]. Beck, U. Reiners, G. Kopacz, U. Jehn, H.A. Decorative hard coatings: interdependence of optical, stoichiometric and structural properties, Surf. Coat. Tech. 1993;60: 389-95
- [5]. Lousa, A. Esteve, J. Mejia, J.P. Devia, A. Influence of deposition pressure on the structural mechanical and decorative properties of TiN thin films deposited by cathodic arc evaporation, Vac. 2007;81:1507-10
- [6]. Shimpji, KC. Ravindranath, K. Jani, A.K. Kothari, D.C. Harindranath, C.S. Decorative coatings produced using combination of reactive arc evaporation and magnetron sputtering, Surf. Coat. Tech. 1997;90:115-22
- [7]. Roquiny, Ph. Bodart, F. Terwagne, G. Colour control of titanium nitride coatings produced by reactive magnetron sputtering at temperature less than 100°C, Surf. Coat. Tech. 1999;116-119:278-283
- [8]. Navinsek, B. Panjan, P. Milosev, I. PVD coatings as an environmentally clean alternative to electroplating and electroless processes, Surf. Coat. Tech. 1999;116-119:476-487
- [9]. Randhawa, H. Cathodic arc plasma deposition technology, Thin Sol. Film.;167:175-185
- [10]. Cheng, C.C. Erdemir, A. Fenske, G.R. Correlation of interface structure with adhesive strength of ion-plated TiN hard coatings, Surf. Coat. Tech. 1989;39-40:365-376
- [11]. Vaca, L.S. Márquez, A. Brühl, P. Structural and tribological properties of Ti-TiN coatings obtained with a vacuum arc, J. Phys.: Conf. Seri. 2012;370:012032
- [12]. Zhao, J.P. Wang, X. Chen, Z.Y. Yang, S.Q. Shi, T.S. Liu, X.H. Overall energy model for preferred growth of TiN films during filtered arc deposition, J. Phys D. Appl Phys. 1997;30:5-12

- [13]. Edison, T.A. Process of duplicating phonograms, US Patent, 484 582, October 18, 1892.
- [14]. Mattox, D. M. Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing. Film formation, Adhesion, Surface, Preparation and Contamination Control, Noyes Publications, New Jersey, 1998, 945p.
- [15]. ASM International. Surface engineering. In: Metals Handbook. 10.ed. Materials Park, OH: ASM International, 1994. v. 5.
- [16]. Randhawa, H. Review of plasma-assisted deposition processes, Thin Soli. Film. 1991:196;329-349
- [17]. Perry, A.J. Treglio, J.R. Tian, A.F. Low-temperature deposition of titanium nitride, Surf. Coat. Tech. 1995:76-77;815-820
- [18]. Rickerby, D.S. Burnett, P.J. Correlation of process and system parameters with structure and properties of physically vapour-deposited hard coatings, Thin Soli. Film. 1988:157;195-222
- [19]. Sundgren, J.-E. Structure and properties of TiN coatings, Thin Soli. Film. 1985:128;21-44
- [20]. Hibbs, M.K. Johansson, B.O. Sundgren, J.-E. Helmersson, U. Effects of substrate temperature and substrate material on the structure of reactively sputtered TiN films, Thin Soli. Film. 1984:122;115-129
- [21]. Quaeyhaegen, C.Stals, L.M. Van Stappen, M. De Schepper, L. Interface study of TiN and Ti-TiN-Coated stainless steel AISI 304 with asymmetric glancing angle X-ray diffraction and classical Bragg-Brentano X-ray diffraction, Thin Soli. Film. 1991:197;37-46
- [22]. Chen, Y.-I. Duh, J.G. Deposition of TiN films with titanium interlayer on low carbon steel by reactive r.f. magnetron sputtering, Surf. Coat. Tech.1991:46;371-384
- [23]. Massiani, Y. Medjahed , A. Gravier, P. Crousier, J.P. Effect of a titanium underlayer on the corrosion behaviour of physically vapour deposited titanium nitride films, Thin Soli. Film. 1992:217;31-37
- [24]. Holmberg, K. Matthews, A. Coatings Tribology: properties, mechanisms, techniques and applications in surface engineering, Elsevier, Amsterdam, 1994.
- [25]. Zhang, T.H. Huan, Y.Substrate effects of the micro/nanomechanical properties of TiN coatings, Trib. Lett. 2001:17;911-916

- [26]. Bull, S.J. Failure mode maps in the thin film scratch adhesion test, *Trib. Inte.* 1997:30;491-498
- [27]. Beake, Ben D. Lau, S.P. Nanotribological and nanomechanical properties of 5-80 nm tetrahedral amorphous carbon films on silicon, *Diam. Relat. Mater.*, 2005:14;1535-42
- [28]. Beake, Ben D. Vishnyakov, V.M. Valizadeh, R. Colligon, J.S. Influence of mechanical properties on the nanoscratch behavior of hard nanocomposite TiN/Si₃N₄ coatings on Si, *Jour. Phys. D: Appl. Phys.* 2006:39;1392-97
- [29]. Kataria, S. Srivastava, S.K. Kumar, P. Srinivas, G. Siju. Khan, J. Sridhar Rhao, D.V. Barshilia, H.C. Nanocrystalline TiN coatings with improved toughness deposited by pulsing the nitrogen flow rate, *Surf. Coat. Tech.* 2012:206;4279-86
- [30]. Goldstein, J.I. Newbury, D.E. Echlin, P. Joy, D.C. Fiori, C. Lifshin, E. Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis – 3rd Edition, Kluwer Academic / Plenum Publishers, New York, (2003).
- [31]. Callister, W.D. *Ciência e engenharia de materiais: uma introdução – 5ª edição*, LTC, Rio de Janeiro, (2002).
- [32]. Cullity, B.D. Stocks, S.R. *Elements of x-ray diffraction – 3rd Edition*, Prentice Hall, Upper Saddle River, (2001).
- [33]. Barisone, E. *La décharge luminescente comme outil analytique. Influence du taux d'émission d'électrons secondaires sur ses caractéristiques*, These de Doctorat, Université de Toulouse, (2011).
- [34]. Bhushan, B. Li, X. Nanomechanical characterization of solid surfaces and thin films, *Inte. Mater. Revi.* 2003:3;125-164
- [35]. Pauleau Y. *Materials surface processing by directed energy techniques – 1st edition*, Elsevier, Kidlington, (2006).
- [36]. Trentin, R.E. *Propriedades físico-químicas, mecânicas e tribológicas de filmes finos de Si₃N₄ contendo MoS₂*, Dissertação de Mestrado, Universidade de Caxias do Sul (2013).
- [37]. Fortuna, S.V. Sharkeev, Y.P. Perry, A.J. Matossian, J.N. Shulepov, I.A. Microstructural features of wear-resistant titanium nitride coatings deposited by different methods, *Thin Soli. Film.* 2000:377.512-517
- [38]. Sanders, D.M. Anders, A. Review of cathodic arc deposition technology at the start of the new millennium, *Surf. Coat. Tech.* 2000:133;78-90

- [39]. Valvoda, V. Structure of thin films of titanium nitride, *Jour. Allo. Comp.* 1995:219;83-87
- [40]. Burstein, G.T. Hutchings, I.M. Sasaki, K. Electrochemically induced annealing of stainless-steel surfaces, *Nature.* 2000:407;885-887
- [41]. Oh, U.C. Je, J.H. Effects of strain energy on the preferred orientation of TiN thin films, *Jour. Appl.Phys.* 1993:74;1692-96
- [42]. Zhao, Y. Lin, G. Xiao, J. Du, H. Dong, C. Gao, L. Ti/TiN multilayer thin films deposited by pulse biased arc ion plating, *App. Surf. Sci.* 2011:257;2683-2688
- [43]. Pelleg, J. Zevin, L.Z. Lungo, S.Croitoru, N. Reactive-sputter-deposited TiN films on glass substrates, *Thin. Sol. Film.* 1991:197; 117-128
- [44]. Zhengyang L. Wubiao, Z. Yong, Z. Guiying, L. Eryan, C. Effects of superimposed pulse BIAS on TiN coating in cathodic arc deposition, *Surf. Coat. Tech.* 2000:131;158-161
- [45]. Parascandola, S. Kruse, O. Möller, W. The interplay of sputtering and oxidation during plasma diffusion treatment, *App. Phys. Let.* 1999:75;1851-53
- [46]. Niyomsoan, S. Grant, W. Olso, D.L. Mishra, B. Variation of color in titanium and zirconium nitride decorative thin films, *Thi. Sol. Film.* 2002:415;187-194
- [47]. Bull, S.J. Chalker, P.R. Ayres, C.F. Rickerby, D.S. The influence of titanium interlayers on the adhesion of titanium nitride coatings obtained by plasma-assisted chemical vapour deposition, *Mat. Sci. Eng.* 1991:A139;71-78
- [48]. López, J.M. Gordillo-Vázquez, F.J. Böhme, O.Albella, J.M. Low grain size TiN thin films obtained by low energy ion beam assisted deposition, *App. Surf. Sci.* 2001:173;290-295
- [49]. Solodukhin, I.A. Khodasevich, V.V. Uglov, V.V. Brizuela, M. Oñate, J.I.The use of preliminary ion implantation and heating on the substrate for modifying TiN coating properties and TiN/substrate interface, *Surf. Coat. Tech.* 2001:142;1144-47
- [50]. Román, E. Segovia, J.L. Alberdi, A. Calvo, J. Laucirica, J. Influence on the temperature of the high speed steel substrate on the interface composition and adhesion of TiN hard coatings deposited by cathodic arc, *Vac.* 1992:43;685-687
- [51]. Bendavid, A. Martin, P.J. Smith, G.B. Wielunski, L. Kinder, T.J. The mechanical and structural properties of Ti films prepared by filtered arc deposition, *Vacc.* 1996:47;1179-88

- [52]. Constantin, R. Miremad B. Performance of hard coatings, made by balanced and unbalanced magnetron sputtering, for decorative applications, Surf. Coat. Tech. 1999:120;728-733
- [53]. Sundgren, J.-E. Johansson, B.-O. Karlsson, S.-E. Hentzell, H.T.G. Mechanisms of reactive sputtering of titanium nitride and titanium carbide II: morphology and structure, Thi. Sol. Film. 1983:105;367-384
- [54]. Lee, Y.K. Kim, J.Y. Lee, Y.K. Lee, M.S. Kim, D.K. Jin, D.Y. Nam, T.H. Ahn, H.J. Park, D.K. Surface chemistry of non-stoichiometric TiN_x films grown on (100)Si substrate by DC reactive magnetron sputtering, Jour. Crys. Grow. 2002:234;498-504
- [55]. Vasu, K. Krishna, M.G. Padmanabhan, K.A. Substrate-temperature dependent structure and composition variations in RF magnetron sputtered titanium nitride thin films, App. Surf. Sci. 2011:257;3069-74
- [56]. White, N. Campbell, A.L. Grant, J.T. Pachter, R. Eyink, K. Jakubiak, R. Martinez, G. Ramana, C.V. Surface/interface analysis and optical properties of RF sputter-deposited nanocrystalline titanium nitride thin films, App; Surf. Sci. 2014:292;74-85
- [57]. Combadiere, L. Machet, J. Reactive magnetron sputtering deposition of TiN films. II. Influence of substrate temperature on the mechanical properties of the films, Surf. Coat. Tech. 1997:88;28-37
- [58]. Combadiere, L. Machet, J. Reactive magnetron sputtering deposition of TiN films. I. Influence of the substrate temperature on structure, composition and morphology of the films, Surf. Coat. Tech. 1997:88;17-27