JULIANO AVELAR ARAUJO

**Obtenção e caracterização microestrutural e química de
recobrimentos multicamadas de NbN/CrN para aplicações
tribológicas pelo processo de deposição física de vapor**

São Paulo

2016

JULIANO AVELAR ARAUJO

Obtenção e caracterização microestrutural e química de recobrimentos multicamadas de NbN/CrN para aplicações tribológicas pelo processo de deposição física de vapor.

Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para obtenção
do título de Doutor em Ciências

São Paulo

2016

JULIANO AVELAR ARAUJO

**Obtenção e caracterização microestrutural e química de
recobrimentos multicamadas de NbN/CrN para aplicações
tribológicas pelo processo de deposição física de vapor.**

Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para obtenção
do título de Doutor em Ciências.

Área de Concentração:
Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientador: Prof. Dr.
Andre Paulo Tschiptschin.

São Paulo

2016

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, _____ de _____ de _____

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

Catálogo-na-publicação

Araujo, Juliano

Obtenção e caracterização microestrutural e química de recobrimentos multicamadas de NbN/CrN para aplicações tribológicas pelo processo de deposição física de vapor / J. Araujo -- versão corr. -- São Paulo, 2016.
175 p.

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1.Materiais 2.Materiais Cerâmicos I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

À minha esposa, com amor, admiração e gratidão por sua compreensão, carinho, presença e incansável apoio moral e técnico. Sem o seu suporte e encorajamento este documento não existiria.

AGRADECIMENTOS

O trabalho presente nesta tese é fruto da colaboração com diversas pessoas ligadas a empresa MAHLE Metal LEVE S.A, além dos recursos disponibilizados para produção e análises dos recobrimentos empregados neste estudo. Em particular agradeço ao “Head” do grupo de Materiais, Robert Richard Banfield, por facilitar, dentro da empresa, esta empreitada. Ao engenheiro Nuno Costa que viabilizou a produção dos recobrimentos utilizados nesta tese. Ao engenheiro MSc. Paulo Mordente pela paciência em me apresentar, de forma didática, as nuances dos processos de Deposição Física de Vapor. À engenheira MSc. Gisela Marques pela valiosa colaboração na interpretação dos resultados de riscamento. Ao engenheiro Felipe Mazzuco pelo suporte na medição e interpretação dos resultados de nanodureza. Sem estas preciosas contribuições este trabalho não resultaria como um todo.

Agradeço o Prof. Dr. Andre PauloTschiptschin e o Prof. Dr. Roberto Martins Souza, meus orientadores científicos nesta tese, pela orientação que amistosamente me guiaram durante a elaboração do trabalho de investigação e posterior estruturação deste documento.

Agradeço o Prof. Dr. Nelson Batista pelas experiências de difração por raios-X em baixos ângulos realizadas e por ter colocado à disposição os seus equipamentos. E ao Dr. Jefferson Bertini tenho a agradecer pela maneira como gentilmente se disponibilizou para caracterização das amostras deste estudo pela microscopia eletrônica de transmissão e análise de EELS como também por todos os esclarecimentos.

Prof. Dr Carlos José Tavares da Universidade do Minho – Portugal, gostaria de manifestar o meu apreço pela maneira como fui recebido e pelos contatos que se revelaram fundamentais para o desenvolvimento científico deste trabalho ao nível da caracterização da difração por raios-X, bem como a valiosa ajuda na interpretação e simulação dos difratogramas.

Agradeço o mestrando Rafael Giorjão pelo tempo disponibilizado na execução do modelamento de elementos finitos e todos os esclarecimentos advindos deste trabalho.

Por fim, agradeço à minha família e amigos pelo tempo que lhes privei.

Se você pensa que pode ou se pensa que não pode, de qualquer forma você está certo.

Henry Ford

RESUMO

O presente trabalho tem como objetivo contribuir para o conhecimento da morfologia, microestrutura e modulação composicional (perfil da composição química) de recobrimentos NbN/CrN multicamadas nanoestruturados com diferentes periodicidades (entre 4 e 20 nm) depositado por PVD pela técnica de arco catódico. Foi alcançada espessura total do recobrimento de 30 μm mantendo-se a homogeneidade da periodicidade ao longo de toda a espessura. Análises de difração de Raios-X, aliadas a modelamento computacional (difração dinâmica), e análise de microscopia eletrônica de transmissão (MET), permitiram a determinação da periodicidade das multicamadas e a espessura das camadas individuais de NbN e CrN e análise qualitativa da coerência entre as camadas. O modo de varredura (SMET) acoplado com espectroscopia de perda de energia de elétrons (EELS), permitiu medir a variação da composição química ao longo das nano-camadas individuais. A análise por EELS mostrou que, mesmo para a menor periodicidade estudada – 4nm, não há eliminação da modulação composicional. Assim, um modelo de Análise de Elementos Finitos (FEA) foi utilizado para avaliar a componente das tensões residuais intrínsecas ao longo das multicamadas, alimentado com o cálculo da deformação do parâmetro de rede, que pela Lei de Vergards varia em função da modulação química, ao longo das camadas de NbN e CrN. A microindentação instrumentada e o teste de riscamento mostraram aumento de dureza e maior resistência ao risco com a redução da periodicidade das multicamadas nanoestruturadas de NbN/CrN. O cruzamento dos resultados das diversas técnicas empregadas permitiu análise detalhada da estrutura e morfologia destes recobrimentos e a influência das periodicidades na modulação química das camadas individuais, possibilitando o desenvolvimento de um modelo qualitativo. Este aprendizado irá permitir a deposição de recobrimentos multicamadas nanoestruturados com melhor controle das propriedades mecânicas objetivadas em função da aplicação final do produto.

Palavras-Chave: Recobrimentos multicamadas, Arco catódico, NbN/CrN, nanoestrutura.

ABSTRACT

The present work aims at contributing to the knowledge, microstructure and compositional modulation (Chemical composition profile) of NbN/CrN multilayer nanostructured coatings with different periodicities (between 4 and 20nm) deposited by cathodic arc technique. It was reached a total coating thickness of 30 μm preserving the periodicity homogeneity along the thickness. X-Ray Diffraction analysis, combined with computational modeling (dynamic diffraction) and Transmission Electron Microscopy analysis (TEM), allowed the multilayer periodicity determination, the individual NbN and CrN layer thicknesses as well as the qualitative analysis of coherency among layers. The scanning mode (STEM) combined with Electron Energy Loss Spectroscopy (EELS), allowed the measurement of the chemical composition variation along the individual nanolayers. The EELS analysis showed that, even for the lowest periodicity studied - 4nm, there is no elimination of the compositional modulation. Thus, the Finite Element Analysis model (FEA) was used to evaluate the intrinsic residual stress component along the multilayers, fed with the lattice parameter deformation calculation, which, by Vegards Law varies as a function of the chemical modulation, along the NbN and CrN layers. The instrumented microindentation and the Scratch test showed hardness increase and higher scratch resistance as periodicity decreases on the nanostructured multilayer of NbN/CrN. The cross-linking data of the several techniques employed enabled a detailed analysis of the structure and morphology of such coatings and the influence of the periodicities on the individual layer chemical modulation, allowing the development of a qualitative model. This learning will allow multilayer nanostructured coatings deposition with a better control of desired mechanical properties as a function of the final product application.

Key-Words: Multilayer Coatings, Cathodic Arc, NbN/CrN, nanostructure.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Desgaste radial médio em recobrimentos de CrN depositados por PVD em anéis de pistão em motores HDD 12.8 L 338 kW.....	22
Figura 2 – Tendência de carregamentos para motores para carros de passageiros a diesel.....	23
Figura 3 – Desenho ilustrativo de camadas alternadas de material A e B no recobrimento multicamadas.	24
Figura 4 – Gráfico da profundidade de desgaste de vários recobrimentos no equipamento de Pino-Disco: Carga de 5 N, contracorpo de Al_2O_3 , 50.000 rotações.	28
Figura 5 – Classificação das descargas de plasma de acordo com a densidade de corrente.	32
Figura 6 – Diagrama de zonas microestruturais para filmes metálicos depositados por sputtering magnetron.	35
Figura 7 – Modelo de estruturas por zonas de Messier.	36
Figura 8 – Diagrama de Eventos durante o processo de “Sputtering”.....	39
Figura 9 – Gráfico do grau de ionização dos íons metálicos e energia das partículas para diferentes técnicas de deposição.	41
Figura 10 – Gráficos da relativa densidade de íons produzidos.....	42
Figura 11 – Desenho esquemático das fontes aleatórias do arco catódico e uma foto do movimento do arco (“arc spot”) na superfície de um alvo/cátodo circular.	43
Figura 12 – Distribuição “ f ” de macropartículas com diâmetro “ d ” normalizado para uma área da amostra (mm^2) e espessura do recobrimento (Å) para diferentes materias do cátodo.....	46
Figura 13 – Distribuição “ f ” de macropartículas com diâmetro “ d ” normalizado para uma área da amostra (mm^2) e espessura do recobrimento (Å) para diferentes correntes de arco para um cátodo de platina.	46
Figura 14 – Diagrama esquemático de como uma macropartícula afeta o crescimento local do recobrimento.....	48
Figura 15 – Adesão do recobrimento CrN/NbN em aço inox com uma camada de aderência aplicada pelo processo Sputtering e Arco Catódico.	50
Figura 16 – Comparação entre a taxa de deposição entre os processos Unbalanced Magnetron sputtering e Arco catódico para o recobrimento TiAlN.	51

Figura 17 – Vista esquemática típica de uma câmara de deposição física de vapor pela técnica de sputtering mostrando os arranjos dos alvos de cromo e nióbio.	52
Figura 18 – Diagrama esquemático da camara de PVD HTC1000-4 ABS com 4 cátodo e sistema com 3 eixos de rotações.	56
Figura 19 – Padrões de difração de Raios-X na configuração Bragg-Brentano (θ - 2θ) para o recobrimento de NbN/CrN depositado por <i>sputtering</i>	59
Figura 20 – Representação esquemática da modulação composicional usada nos cálculos/modelo da movimentação das discordâncias.....	66
Figura 21 – Diagrama esquemático definindo os parâmetros usados para descrever a modulação química.	67
Figura 22 – Imagem do equipamento HTC-750 com sua câmara de revestimento e os principais periféricos.....	70
Figura 23 – Diagrama esquemático de HTC-750, em corte transversal detalhando a posição dos cátodos.....	71
Figura 24 – (a) Espectro de EELS mostrando os correspondentes picos de perda para a camada M do nióbio. (b) com o ruído de fundo (background) removido.....	80
Figura 25 – Diagrama esquemático mostrando funcionamento do teste de riscamento com os principais sensores e variáveis de processo.	86
Figura 26 – Exemplo de como os valores e gráficos são apresentados no equipamento de riscamento.	86
Figura 27 – Foto ilustrativa do equipamento CSM, modelo REVETEST Xpress.....	87
Figura 28 – Gráfico de força aplicada x Profundidade de penetração.....	89
Figura 29 – Diagrama esquemático com o princípio de funcionamento do equipamento.....	90
Figura 30 – Equipamento Micro combi Tester (Indentação Instrumentada e Riscamento).	91
Figura 31 – Padrões de difração de Raios-X na configuração Bragg - Brentano (θ - 2θ) para os recobrimentos de NbN e CrN. *picos referentes ao substrato (aço inox nitretado AISI440B).....	94
Figura 32 – Line Scan feito no MEV. Macropartícula de Nióbio.	96
Figura 33 – Line Scan feito no MEV. Macropartícula de Cromo.....	96
Figura 34 – Seção da fratura feita no MEV dos recobrimentos de nitreto de nióbio (a) e de nitreto de cromo (b).	97

Figura 35 – Imagem da Análise de MEV - Representação da seção transversal do recobrimento de NbN/CrN, apresentando a típica morfologia do recobrimento depositado por arco catódico (presença de macropartículas – 6.000 X).....	98
Figura 36 – Imagem da Análise de MEV(FEG – vCD). Detalhes a seção transversal mostrando o material base, a camada de aderência de cromo e o recobrimento multicamadas de NbN/CrN com periodicidade de 20 nm. (Aumento de 120.000 X). 99	99
Figura 37 – Imagem da Análise de MEV (FEG – vCD). Seção transversal do recobrimento de NbN/CrN mostrando o material base, a camada de aderência de cromo e o recobrimento multicamadas: (a) Periodicidade de 10 nm e (b) Periodicidade de 7,5 nm. (Aumento de 120.000 X).....	99
Figura 38 – Gráfico da Quantidade de macropartículas por unidade de área para os recobrimentos multicamadas de NbN/CrN nas periodicidades de 4, 7,5, 10 e 20 nm.	100
Figura 39 – Gráfico da Distribuição das macropartículas de Nb e de Cr no recobrimentos multicamadas de NbN/CrN.	101
Figura 40 – Gráfico da Quantidade de macropartículas por unidade de área para os recobrimentos monocamadas de CrN e de NbN.....	102
Figura 41 – Gráfico da Análise do fator de forma das macropartículas de Nb e de Cr.	103
Figura 42 – Gráfico do Fator de forma das macropartículas de Nb e de Cr para as diferentes periodicidades.....	103
Figura 43 – Imagem obtida através de microscópio eletrônico da região da fratura e da superfície de um recobrimento de CrN, com a superfície após deposição.....	104
Figura 44 – Imagem obtida através de microscópio eletrônico da região da fratura e da superfície de um recobrimento de CrN, com a superfície após polimento.	104
Figura 45 – Detalhe de uma macropartícula no recobrimento de CrN/NbN depositado por arco catódico.....	105
Figura 46 – Imagem de MEV do recobrimento de NbN/CrN com periodicidade de 10 nm, onde as subcamadas seguem o contorno das macropartículas.....	106
Figura 47 – Imagem de MEV do recobrimento de NbN/CrN com periodicidade de 10 nm, onde a somatória destas irregularidades levam à perda de paralelismo em relação ao substrato.....	106
Figura 48 – Imagem de MEV do recobrimento de NbN/CrN. Detector vCD de elétrons retroespalhados (contraste de orientação e fase), com a imagem de topo da	

superfície polida do recobrimento de NbN/CrN com periodicidade de 10 nm (30.000X).....	107
Figura 49 – Detector vCD de elétrons retroespalhados (contraste de orientação e fase), com detalhe (120.000X).	107
Figura 50 – Imagem de MET do recobrimento de NbN/CrN. Material base (Aço inox nitretado), camada de aderência de cromo e o recobrimento na espessura de ~30 µm, (a) periodicidade de 20 nm e (b) periodicidade de 10 nm.	109
Figura 51 – Detalhe da camada de aderência e o recobrimento de NbN/CrN.	110
Figura 52 – Imagem convencional do recobrimento de NbN/CrN com periodicidades ao redor de 20 nm, feitas no MET. (a e c) Imagens feitas próximo à interface com a camada de aderência. (b e d) Imagens feitas na parte mais externa do recobrimento (topo).	111
Figura 53 – Imagem de campo claro do recobrimento de NbN/CrN com periodicidade de 4 nm. (a) Imagem feita próximo à interface com a camada de aderência e (b) Imagem feita na parte mais externa do recobrimento (topo).	112
Figura 54 – Imagem de campo claro do recobrimento de NbN/CrN com periodicidade de 7,5 nm. (a) Imagem feita próximo à interface com a camada de aderência. (b) Imagem feita na parte mais externa do recobrimento (topo).	112
Figura 55 – Imagens de alta ampliação do recobrimento de NbN/CrN com periodicidade de 7,5 nm. (a) região próxima ao substrato, (b) a região central do recobrimento, (c) região próxima à superfície do recobrimento e (d) detalhe da camada na região central do recobrimento com o respectivo padrão de difração	113
Figura 56 – Imagem de campo claro (bright field micrograph) da interface do recobrimento multicamadas NbN/CrN com a camada de adesão (Cr metálico).	114
Figura 57 – Difratoograma dos recobrimentos de NbN/CrN com diferentes periodicidades.	116
Figura 58 – Difratoograma por Raios-X em altos ângulos referente a quatro recobrimentos multicamadas de NbN/CrN com periodicidade de 4nm, 7nm, 10nm e 20nm.	118
Figura 59 – Difratoogramas de Raios-X na região de (200), experimental e as intensidades calculadas com o programa SLERFWIN para o recobrimento de NbN/CrN com periodicidades de 4 nm e 7,5 nm.	119
Figura 60 – Difração de Raios-X em baixo ângulo para os recobrimento de 4, 7, 5 e 10 nm.	121

Figura 61 – Imagem HRTEM dos recobrimentos multicamadas do NbN/CrN com (a) periodicidade 7.5 nm e (b) periodicidade 10 nm.....	122
Figura 62 – Imagem em alta definição no microscópio de transmissão (HRMET) mostrando detalhe da interface entre a camada de CrN e de NbN. Recobrimento de NbN/CrN com periodicidade de 20 nm.....	122
Figura 63 – Imagem de MET do recobrimento multicamadas de NbN/CrN com periodicidade de 7,5 nm e o respectivo padrão de difração de elétrons. (a) micrografia mostrando a região de aquisição dos padrões de difração, (b) padrão de difração de elétrons de uma área (50 nm de diâmetro) englobando ambas as camadas de NbN e CrN. Spots das camadas individuais de NbN e CrN (c e d, respectivamente).....	124
Figura 64 – Estrutura atômica (modelo de esferas) e energia superficial dos planos (hkl) numa estrutura tipo NaCl.....	125
Figura 65 – Variação da dureza em função da periodicidade do recobrimento de NbN/CrN.....	126
Figura 66 – Perfil de nanodureza do recobrimento de NbN/CrN com periodicidade de 20 nm em função da espessura do recobrimento.	127
Figura 67 – Recobrimento de NbN/CrN de periodicidade de 20 nm. (a) figura representativa da superfície riscada do recobrimento de NbN/CrN, (b) gráfico com os dados gravados durante o teste de riscamento (força normal, força de atrito, coeficiente de atrito e emissão acústica e (c) “Dot element map” da superfície riscada (detecção por energia dispersiva de Raios-X -EDS).....	129
Figura 68 – Recobrimento de NbN/CrN de periodicidade de 4 nm. . (a) figura representativa da superfície riscada do recobrimento de NbN/CrN, (b) gráfico com os dados gravados durante o teste de riscamento (força normal, força de atrito, coeficiente de atrito e emissão acústica e (c) “Dot element map” da superfície riscada (detecção por energia dispersiva de Raios-X -EDS).....	130
Figura 69 – Seção longitudinal A-A de uma amostra riscada do recobrimento de NbN/CrN com periodicidade de 20 nm.....	132
Figura 70 – MEV - Seção transversal do recobrimento de NbN/CrN com periodicidade de 20 nm sub-superficial na linha do riscamento. Propagação da trinca ao longo das multicamadas.....	133
Figura 71 – Coeficiente de atrito gerado durante o teste de riscamento.	134

Figura 72 – Perfil composicional do recobrimento de NbN/CrN com periodicidade de 10 nm medidos com a sonda de 0,2 e 0,7.	136
Figura 73 – Mapas elementais obtidos por EELS no modo de espectro. Na ordem de cima para baixo e da esquerda para a direita, as imagens são: imagem de MET, mapa Elemental do Nb (verde), mapa do cromo (vermelho), mapa da composição do Cr + Nb, imagem espectral da região escolhida, e dois espectros obtidos na posição 1 e 2 na camada rica em nióbio e na camada rica em cromo, respectivamente (periodicidade de 7,5 nm).....	137
Figura 74 – Concentrações relativas de Nb (azul) e Cr (marrom) na direção de crescimento do recobrimento de NbN/CrN para as periodicidades de 4 nm, 7,5 nm, 10 nm e 20 nm.	139
Figura 75 – Geometria em malha usando elementos triangulares.	140
Figura 76 – Tensão ao longo da espessura de um recobrimento com periodicidade de 7,5nm, na direção x e z (direção de crescimento do recobrimento).	143
Figura 77 – Variação da tensão na direção ortogonal de crescimento do recobrimento de NbN/CrN para as periodicidades de 4 nm, 7,5 nm, 10 nm e 20 nm.	144
Figura 78 – Representação esquemática da variação de tensão ao longo da espessura de uma periodicidade.....	145
Figura 79 – Variação do gradiente médio de tensão nas interfaces de NbN/CrN com a espessura da bicamada.	147

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Resumos dos artigos que exploram o NbN/CrN produzidos por sputtering e um resumos das características do recobrimento.	56
Tabela 2 – Resumos dos artigos que exploram o NbN/CrN produzidos por Arco Catódico e um resumos das características do recobrimento.	61
Tabela 3 – Parâmetros do Teste de Riscamento.	88
Tabela 4 – Características do recobrimento de NbN e de CrN.	95
Tabela 5 – Valores da periodicidade e espessura média das camadas de NbN e CrN medidos pelo MET.	115
Tabela 6 – Valores da periodicidade e espessura das subcamadas calculado pelo programa SlerfWin (apenas para a periodicidade de ~4 nm) e os medidos pelo MET.	120
Tabela 7 – Carga crítica para delaminação dos recobrimentos de NbN/CrN.	128
Tabela 8 – Média das tensões máximas dentro das camadas de NbN/CrN e o gradiente de tensões calculados para as quatro periodicidades.	146

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABS	Arc Bond Sputtering
AES	Espectroscopia de Emissão Atômica
AISI	American Iron and Steel Institute
ASM	Materials Information Society
ASTM	America Society for Testing Material
CAE	Cathodic Arc Evaporation
CCD	Charge Coupled Device
CNPEM	Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais
EDS	<i>Energy Dispersive System</i>
EELS	Electron Energy Loss Spectroscopy
EFTEM	Microscopia eletrônica de transmissão de energia filtrada
ERMS	Energy-resolved mass spectrometer
FEG	Microscópio de Varredura de Alta Resolução
FFT	Transformada de Fourier
FIB	Focused Ion Beam
GDOES	Espectroscopia de Emissão Ótica de Descarga Luminescente
HIPIMS	<i>High Power Pulsed Magnetron Sputtering</i>
ISO	International Organization for Standardization
JCPDS-ICDD®	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
MET	Microscópio Eletrônico de Transmissão
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
MFA	Instituto de Pesquisas de Física Técnica e Ciência dos Materiais
PCP	Peak Combustion Pressure
PVD	Physical Vapour Deposition
S-CAE	Switching Reactive Cathodic Arc Evaporation
SAED	Selected Area Electron Diffraction
SMET	Microscópio eletrônico de transmissão no modo de varredura
UBM	Unbalanced Magnetron Sputtering
vCD	low voltage high contrast detector
WDS	Wave Dispersive System (comprimento de onda dispersivo)
UTW	Ultra Thin Window

LISTA DE SIMBOLOS

A	Amplitude da composição química
a_{NbN}	Parâmetros de rede das camadas puras de NbN
a_y	Parâmetro de rede calculado em uma região particular da multicamada
C	Composição da camada
$^{\circ}C$	Graus Celsius
d	Diâmetro da macropartícula
$\bar{d}$	Distância média entre planos atômicos
D	Espaçamento atômico
e	Espessura da camada individual
E_y	Módulo de elasticidade calculado em um ponto da multicamada
E_{NbN}	Módulo de elasticidade da camada pura de NbN
F_n	Força normal
F_t	Força tangencial
f	Distribuição do diâmetro de macropartículas normalizada pela espessura do recobrimento
G	Módulo de cisalhamento
$GRAD \sigma_{COMP}$	Gradiente da média das tensões máximas compressivas
$GRAD \sigma_{TRAT}$	Gradientes da média das tensões máximas trativas
l_{NbN}/Λ	Espessura relativa de cada camada de NbN
J_i	Densidade da corrente de íons
$Lc1$	Primeira carga crítica
m	Ordem de reflexões dos picos satélites à esquerda do pico central
n	Ordem dos picos satélites à direita do pico central
N	Número de planos atômicos
P_{max}	Carga máxima no ensaio de micro dureza
K	Graus Kelvin
S	Material base (steel)
Sa e SAT	Picos satélites
T_m	Temperatura de fusão do material evaporado
T_s	Temperatura do substrato

x	Espessura da camada individual
w	Espessura da interface
Λ	Periodicidade
ΔH^{298}	Energias de formação do elemento
ϑ	Limite de escoamento do material
ε	Deformação
λ	Comprimento de onda do feixe de Raios-X
σ	Tensão
σ_{max}	Média das tensões máximas dentro da camada individual
Θ	Ângulo formado pela modulação da tensão e espessura das camadas individuais
ν	Coeficiente de Poisson

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	21
1.1	RECOBRIMENTOS MULTICAMADAS NANOESTRUTURADOS PARA APLICAÇÕES TRIBOLÓGICAS.....	21
1.2	MOTIVAÇÃO	25
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	30
2.1	TECNOLOGIA DA DEPOSIÇÃO FÍSICA DE VAPOR	30
2.1.1	Crescimento do recobrimento	33
2.1.2	Modelo zonas estruturais	34
2.2	TÉCNICAS DE DEPOSIÇÃO	37
2.2.1	Deposição por “Sputtering”	37
2.2.2	Evaporação por arco catódico	40
2.3	MACROPARTÍCULAS.....	45
2.4	PROCESSOS DE DEPOSIÇÃO DE MULTICAMADAS POR ARCO CATÓDICO	49
2.4.1	Deposição Reativa	49
2.4.2	Recobrimento Multicamada - Camada de Adesão	49
2.4.3	Recobrimentos Multicamadas nanoestruturados	51
2.5	RECOBRIMENTOS MULTICAMADAS DE NbN/CrN	53
2.5.1	Aderência (Teste de riscamento)	62
2.5.2	Influência da periodicidade na dureza.....	63
2.5.3	Modulação Química.....	64
3	OBJETIVOS DO ESTUDO.....	69
4	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS (EQUIPAMENTOS, MATERIAIS E MÉTODOS).....	70
4.1	DESCRIÇÃO DO SISTEMA DE DEPOSIÇÃO PVD.....	70
4.1.1	Preparação dos substratos para deposição do recobrimento	71
4.1.2	Estratégia de deposição dos recobrimentos multicamadas.....	72
4.1.3	Parâmetros de processo	75
5	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO E ANÁLISE	76
5.1	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA - MEV (EDS, WDS) E MICROSCOPIA ÓTICA.....	76
5.2	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO	77
5.2.1	Preparação da Amostra.....	78
5.2.2	EELS	79
5.3	DIFRAÇÃO de RAIOS-X (FASES, DIFRAÇÃO DINÂMICA)	82

5.3.1	Cálculo da periodicidade pela posição dos picos satélites (Difração dinâmica)	83
5.4	TESTE DE RISCAMENTO	85
5.4.1	Equipamento Utilizado.....	87
5.4.2	Parâmetros de Teste	88
5.5	MEDIÇÃO DE DUREZA	88
5.5.1	Amostra de Teste	90
5.5.2	Micro Identação	91
5.5.2.1	<i>Equipamento Utilizado</i>	91
5.5.2.2	<i>Procedimento de Teste</i>	91
5.5.3	Nano Indentação (equipamento e procedimento)	92
6	RESULTADOS - CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MORFOLÓGICA DO RECOBRIMENTO	94
6.1	MICROESTRUTURA.....	94
6.1.1	Microestrutura dos recobrimentos monocamadas (NbN e CrN)	94
6.1.2	Microestrutura dos recobrimentos multicamadas	97
6.2	COMPOSIÇÃO QUÍMICA.....	108
6.3	PERIODICIDADE DOS RECOBRIMENTOS	108
6.3.1	Avaliação por MET	108
6.3.2	Avaliação por difração de Raios-X	115
6.3.3	Interfaces coerentes	121
6.4	PLANOS CRISTALOGRAFÍCOS (TEXTURA)	124
7	ENSAIOS MECÂNICOS	126
7.1	DUREZA.....	126
7.2	TESTE DE RISCAMENTO	128
7.2.1	Coeficiente de atrito.....	134
8	MODULAÇÃO QUÍMICA E CAMPO DE TENSÕES	136
8.1	RESULTADOS DE EELS (MODULAÇÃO QUÍMICA).....	136
8.2	CAMPO DE TENSÕES	140
8.2.1	Premissas para o modelamento de elementos finitos	140
8.2.2	Correlação do campo de tensões e a dureza para as diferentes periodicidades	145
9	CONCLUSÕES	149
10	CONSIDERAÇÕES SOBRE A TÉCNICA DE ARCO CATÓDICO E SPUTTERING PARA RECOBRIMENTOS MULTICAMADAS DE NbN/CrN	151
10.1	PROCESSO PVD	151

10.1	Técnica.....	151
10.1.1	Temperatura de deposição	152
10.1.2	Morfologia do recobrimento.....	153
10.2	RECOBRIMENTO	153
10.2.1	Espessura	153
10.1.2	Dureza.....	154
10.2.3	Estequiometria	154
10.1.4	Orientação cristalográfica.....	155
10.1.5	Periodicidade	155
10.1.6	Tensão residual Modulação química.....	156
10.1.7	Modulação química	157
10.1.8	Teste de Riscamento	157
10.1.9	Teste de Riscamento (Coeficiente de atrito)	158
REFERÊNCIAS.....		159

1 INTRODUÇÃO

1.1 RECOBRIMENTOS MULTICAMADAS NANOESTRUTURADOS PARA APLICAÇÕES TRIBOLÓGICAS.

A busca de novas soluções técnicas em recobrimentos para aplicações tribológicas, por exemplo, na indústria automobilística, requer o desenvolvimento de materiais multifuncionais que atendam os desafios de oferecer alta estabilidade química, desempenho tribológico superior e manutenção das propriedades a elevadas temperaturas, de forma a garantir um bom desempenho do componente (TUNG; MCMILLAN, 2004). Conceitos para a construção de tais recobrimentos avançados podem ser sistematicamente desenvolvidos e verificados por meio da Deposição Física de Vapor (PVD – *Physical Vapour Deposition*).

O trabalho de Tung *et al.* (2004), Tomanik e Ferrarese (2006), Warkentin *et al.* (2007), Ferrarese *et al.* (2008) e Araujo e Marques (2012) mostram que o mercado automobilístico tem explorado o conceito de recobrimentos nanoestruturados, principalmente nos componentes internos do motor de combustão. Estes recobrimentos são altamente exigidos com relação à tenacidade a fratura, resistência ao desgaste, estabilidade térmica, e resistência à fadiga térmica e de contato. O anel de pistão é um excelente exemplo; este é responsável pelo selamento da câmara de combustão, distribuição e controle do óleo e transferência de calor do pistão para o bloco do motor. Devido à manutenção destas funções serem exigidas durante toda a vida útil do motor, este componente requer um recobrimento resistente ao desgaste para atender os requisitos de durabilidade e manutenção das dimensões devido ao desgaste da peça (HOLMBERG, 2012).

O nitreto de cromo (CrN) monolítico depositado por PVD tem sido bem sucedido nesta aplicação desde que começou a ser utilizado, com 30 a 40 μm de espessura, sobre os anéis de pistão (TAKUMA, 2007). A figura 1 exemplifica, para o caso de anéis de pistão, a necessidade de se produzir recobrimentos depositados por PVD com elevada espessura. Testes em dinamômetro com motores diesel pesados revelaram que o desgaste do recobrimento PVD durante um período

prolongado de tempo pode ser superior a 20 μm , por isso, recobrimentos com espessuras de 30 a 40 μm são frequentemente utilizados.

Figura 1 – Desgaste radial médio em recobrimentos de CrN depositados por PVD em anéis de pistão em motores HDD 12.8 L 338 kW.

Fonte: Warkentin *et al.* (2007).

Adicionalmente, devido à crescente pressão de combustão e à disponibilidade reduzida de óleo de lubrificação, são necessárias tenacidade e resistência aos desgastes adicionais para evitar danos nas peças internas do motor de combustão.

A figura 2 resume a pressão de combustão de pico, PCP (*Peak Combustion Pressure*), e a potência específica de saída de motores para carros de passeio que estão em produção e em desenvolvimento. Os níveis de PCP atingem 20 MPa (200 bar), mesmo nível atingido nos motores Diesel Pesados. Este aumento crescente das pressões tem mostrado ser o limite para recobrimentos como o cromo eletrodepositado e um desafio para os recobrimentos PVD disponíveis no mercado

para aplicações industriais, como o nitreto de cromo (CrN), sugerindo que a adoção de recobrimentos com maior resistência ao desgaste será requerida.

Figura 2 – Tendência de carregamentos para motores para carros de passageiros a diesel.

Fonte: Ferrarese (2008).

Recobrimentos depositados por Deposição Física de Vapor (PVD – *Physical Vapour Deposition*) são reconhecidos por melhorarem a resistência ao desgaste de componentes em muitas aplicações tribológicas (DENNIS, 2007). Nitretos de metais de transição tais como CrN, TiN, NbN têm sido estudados e se apresentam como soluções industriais bem estabelecidas (ARAUJO; MARQUES, 2012 e ONER *et al.*, 2009).

Mayrhofer *et al.* (2006) e Stueber *et al.* (2009) descrevem que o conceito de multicamadas, que são estruturas sintéticas unidimensionais, constituídas por camadas alternadas dos materiais A e B, foi inicialmente apresentado como um método para combinar as propriedades distintas de A e de B. Atualmente, o conceito de recobrimentos multicamadas é amplamente utilizado na construção de recobrimentos protetivos para aplicações tribológicas. Neste campo, existe grande potencial para o desenvolvimento de novos materiais com propriedades formuladas especialmente para atender demandas específicas (ARAUJO; MARQUES, 2012). Na figura 3 encontra-se um esquema de uma multicamada de materiais A e B,

exemplificando o conceito de periodicidade que é amplamente empregado na descrição de recobrimentos multicamadas como sendo a espessura da repetição regular e consecutiva das camadas de pelo menos dois materiais distintos ou de estruturas cristalográficas distintas (KOEHLER, 1970). No caso do exemplo, a periodicidade representa a espessura da camada A mais a espessura da camada B.

Figura 3 – Desenho ilustrativo de camadas alternadas de material A e B no recobrimento multicamadas.

Fonte: O Autor.

Uma classe emergente de recobrimentos multicamadas ofereceu aos pesquisadores e engenheiros uma nova estratégia para a concepção de recobrimentos tribológicos de engenharia. Estes recobrimentos combinam o conceito de múltiplas camadas com uma ordenação estrutural na escala nanométrica, levando a propriedades significativamente melhoradas e que não são atingidas pelos recobrimentos crescidos em monocamadas (HOVSEPIAN *et al.*, 2000).

De acordo com os estudos de Koehler (1970), os recobrimentos baseados em multicamadas nanoestruturadas têm sido objeto de um interesse tecnológico crescente nos últimos anos, devido à flexibilidade da técnica de Deposição Física de Vapor (PVD) para deposição de diferentes elementos em escala atômica e das propriedades que tais recobrimentos têm alcançado, já que um efeito endurecedor pode-se fazer sentir usando camadas alternadas de materiais A e B em escala nanométrica.

A tecnologia de multicamadas nanoestruturadas em materiais cerâmicos tornou-se disponível para aplicações comerciais apenas nas últimas duas décadas. Pesquisadores foram inspirados por valores de dureza elevada, superior a 4000 HV,

primeiramente relatado por um recobrimento nano-estruturado de TiN/VN (HELMERSSON *et al.*, 1987). Uma série de recobrimentos denominados Superduros ($HV > 4000$) foi alcançada em diferentes combinações de materiais envolvendo nitretos metálicos, tais como, TiN/AlN (SETOYAMA *et al.*, 2006), TiN/NbN (HULTMAN *et al.*, 2000), TiAlN/VN (MÜNZ *et al.*, 2000), TiAlN/CrN (WADSWORTH *et al.*, 1997).

Estes recobrimentos multicamadas têm sido frequentemente depositados por co-deposição em câmara de vácuo pelo processo PVD com posicionamento alternado de alvos (cátodos) dos diferentes materiais, permitindo que, com a rotação do substrato, haja uma exposição alternante dos dois diferentes materiais do cátodo ou desligando/ligando alternadamente os cátodos de diferentes materiais. Com esta alternância seria possível atingir uma espessura de cada camada sucessiva na ordem de poucos nanômetros. Desde as primeiras pesquisas fundamentais sobre multicamadas nanoestruturadas no final da década de 80, um rápido progresso foi alcançado na produção em nanoescala destas estruturas multicamadas.

A atenção dos pesquisadores se pautou em quais materiais ou combinação de materiais deveriam ser utilizados nestes recobrimentos multicamadas. De acordo com Cansever (2007), os nitretos de metais de transição exibem uma mistura interessante de propriedades físicas, químicas e mecânicas as quais fazem deles candidatos promissores para aplicações tecnológicas.

1.2 MOTIVAÇÃO

Três pontos principais guiaram a motivação deste trabalho: i_ Processo PVD por Arco Catódico; ii_ Recobrimento Multicamada e iii_ Modulação Composicional das multicamadas de NbN/CrN. Estes pontos serão detalhados nas seções abaixo.

1.2.1 Processo PVD por Arco Catódico

Os recobrimentos multicamadas nanoestruturadas podem ser produzidos por diferentes técnicas PVD. As duas técnicas mais utilizadas industrialmente são o “*Sputtering*” (WINDOW; SAVVIDES, 1986), e o “Arco Catódico” (ANDERS, 2003).

Sputtering designa o mecanismo de ejeção de material de uma superfície (cátodo) pelo bombardeamento de partículas com alta energia. O material ejetado se deposita sobre o substrato, colocado em oposição à superfície bombardeada. Esta técnica permite a deposição de uma grande variedade de materiais e é utilizada amplamente na deposição de recobrimentos multicamadas nanoestruturadas.

O arco catódico tem uma densidade de energia mais elevada que o processo *Sputtering*, resultando em um alto nível de ionização (30-100%), que se traduz em uma alta taxa de deposição (aproximadamente 3 vezes superior à da técnica de *sputtering*). A produção de íons com elevada energia (50 – 150 eV) fornece um elevado fluxo para limpeza por pulverização iônica e modificação da morfologia/propriedades do recobrimento pela alta mobilidade dos átomos adsorvidos (adatoms)¹ durante a deposição (VYSKOCIL e MUSIL, 1992).

Além disso, a espessura típica com que os recobrimentos multicamadas são produzidos não ultrapassa os 10 µm (DENNIS, 2007). Contudo, a espessura do recobrimento para aplicações na indústria automobilística está frequentemente acima de 30 µm, devido à demanda de durabilidade.

A técnica de *sputtering* apresenta três grandes limitações para a deposição de camadas espessas:

- A relativa baixa aderência coesiva e adesiva (MUNZ *et al.*, 1992);
- A contaminação do cátodo que reduz a taxa de deposição (MUNZ *et al.*, 2001 e LEWIS *et al.*, 2006) impactando na manutenção da espessura das camadas individuais ao longo da espessura total do recobrimento;
- Baixa taxa de deposição em relação à técnica de arco catódico.

As elevadas taxas de deposição do processo de arco catódico [ao redor de 3 µm/hr (BEMPORAD *et al.*, 2004 e Hauzer, 2007)], comparadas com as baixas taxas de deposição do processo *Sputtering* (ao redor de 1,2 µm/hr) (LEWIS *et al.*, 2006 e SAVISALO *et al.*, 2008) permitem, do ponto de vista tecnológico, industrial e econômico, a deposição de recobrimentos com espessura superior a 20 µm, maiores

¹ Adatom é um átomo que se encontra sobre uma superfície de cristal, e pode ser considerado como o oposto de uma vacância. Este termo é utilizado na química de superfície, ao descrever átomos individuais que se encontram ligados à superfície e dão origem à rugosidade superficial em escala atômica. A palavra é uma contração de “átomo adsorvido”.

do que os valores referidos, na literatura, para o recobrimento multicamada de NbN/CrN, abaixo de 7 μm (HOVSEPIAN *et al.*, 1999/2000/2001/2002/2003/2005).

Há poucos estudos na área de multicamadas nanoestruturadas utilizando o processo de arco catódico, e há um grande interesse industrial alavancado pela elevada taxa de deposição do arco catódico frente ao processo *sputtering*. Estes dois pontos, interesse da indústria e poucos estudos na área, guiaram o desenvolvimento do processo arco catódico e a viabilização industrial para a produção do recobrimento tribológico que explora o conceito multicamadas nanoestruturadas, abordado nesta tese.

1.2.2 Recobrimento Multicamada

A estrutura de multicamadas nanoestruturadas possibilita a combinação de materiais diferentes com propriedades distintas, extraindo-se o melhor de ambos e chegando-se a um terceiro material, melhor que os dois primeiros de forma isolada.

Este fenômeno está alinhado com o que é descrito na literatura, demonstrando que mesmo com as descontinuidades típicas da deposição por arco catódico é possível construir multicamadas nanoestruturadas (MARTINI, 2011).

1.2.3 Composição específica das multicamadas de NbN/CrN

Recobrimentos de nitreto de cromo têm sido amplamente explorados devido às suas propriedades de alta resistência ao desgaste. Recobrimentos de nitreto de nióbio são reconhecidos por suas propriedades de boa resistência à corrosão.

De acordo com Bemporad *et al.* (2004) e Boxman *et al.* (2007), o CrN/NbN foi desenvolvido como um potencial substituto do cromo eletrodepositado. Esta combinação de materiais explora alta dureza com excepcional capacidade passivadora do elemento Nb para alcançar maior resistência ao desgaste e comportamento anticorrosão. A figura 4 ilustra a resistência ao desgaste deste recobrimento (CrN/NbN por *Sputtering*) em comparação com recobrimentos monocamadas e o cromo eletrodepositado. Uma alta resistência à corrosão foi igualmente obtida pela utilização de recobrimentos multicamada de CrN/NbN em

comparação ao recobrimento CrN convencional depositado pelo processo PVD, largamente utilizado em componentes de motor à combustão. Esta vantagem se deve à: (i) passivação pelo elemento nióbio, por formar uma película protetora de óxido de nióbio no recobrimento (TOMLINSON *et al.*, 1999) e (ii) da estrutura de multicamadas nanoestruturadas, que leva a um aumento da densidade de interfaces (CLEMENS; KUNG; BARNETT, 1999).

Figura 4 – Gráfico da profundidade de desgaste de vários recobrimentos no equipamento de Pino-Disco: Carga de 5 N, contracorpo de Al_2O_3 , 50.000 rotações.

Fonte: Munz *et al.* (2001).

Nos últimos anos, tem sido observada uma tendência para a substituição dos recobrimentos eletrodepositados, principalmente o cromo duro, por tecnologias menos poluentes, como o PVD, e com maior resistência ao desgaste e à corrosão. Neste contexto, o recobrimento multicamadas NbN/CrN se destaca pelos efeitos positivos da nanoestrutura [refino de grãos, endurecimento por tensão de coerência, restrição ao movimento das discordâncias e elevada densidade de interfaces (BEMPORAD *et al.*, 2004) e por combinar Cr e Nb como metais passivadores para resistência à corrosão (HOVSEPIAN *et al.*, 1999).

Este mesmo conceito de recobrimento tem sido explorado em equipamentos de sondagem e mineração, onde os problemas se tornam mais complexos quando a polpa de minério com particulados abrasivos tem valores de pH ácidos ou alcalinos, combinando as condições agressivas de erosão e corrosão (PURANDARE *et al.*, 2006). Na indústria têxtil, o níquel químico aplicado nos rolos de tecelagem utilizados no processo de fiação tem sido substituído por recobrimentos PVD, principalmente o

NbN/CrN, para evitar danos nos fios e garantia de alta resistência ao desgaste e estabilidade química (HOVSEPIAN *et al.*, 2001).

Desgaste e corrosão não são as únicas fontes de falhas na superfície de componentes usados na indústria têxtil. Ferramentas com elevada rotação (até 200.000 rpm), estão sujeitas a elevadas tensões dinâmicas, na área de contato com o fio, que podem levar a uma falha por fadiga do recobrimento, resultando em uma falha adesiva e consequente destacamento (GRIES; WULFHORST, 1994). Estes são alguns exemplos de aplicação industrial onde o NbN/CrN têm se destacado. Vale ressaltar que nos casos descritos acima o recobrimento NbN/CrN tem espessura típica entre 2 e 5 μm e é produzido pela técnica de “*sputtering*” (arrancamento).

Adicionalmente, a seleção destes dois materiais (Nb e Cr) também está alinhada com a proposta de otimização de um recobrimento multicadas previsto por Koehler (1970), indicando, com relação às multicamadas, que:

- Os coeficientes de expansão térmica devem ser os mais próximos possíveis, de forma que mudanças na temperatura não destruam a coerência dos parâmetros de rede na interface;
- Os parâmetros de rede devem ser similares, de maneira a manter um crescimento epitaxial sem causar grandes deformações na interface;
- A energia de ligação entre os átomos A e B deve ser da mesma ordem de grandeza das ligações entre dois átomos de A ou entre dois átomos de B;
- Não é necessário que os materiais de A e B tenham a mesma estrutura cristalina.

São poucos os estudos que exploram este conceito de recobrimento produzido por arco catódico e em sua maioria estão atrelados à influência das macropartículas no desempenho do recobrimento e não na estrutura morfológica e composicional formada pela técnica de deposição por arco catódico. Em muitos casos, a periodicidade das camadas está restrita a espessuras de 3 a 6 nm; não explorando o impacto de diferentes periodicidades no desempenho e morfologia do recobrimento.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 TECNOLOGIA DA DEPOSIÇÃO FÍSICA DE VAPOR

Os processos de deposição física de vapor (PVD - Physical Vapour Deposition) apresentam algumas vantagens interessantes para a produção de recobrimentos tribológicos como, por exemplo:

- A possibilidade de operar a pressões de trabalho muito baixas, possibilitando sintetizar materiais com elevada pureza;
- Melhoria na adesão do revestimento ao substrato, devido à possibilidade de “limpeza” e implantação iônica por bombardeamento iônico;
- Espessura do recobrimento uniforme;
- Controle da estrutura cristalina do recobrimento;
- O bombardeamento iônico fomenta o crescimento epitaxial e melhora a mobilidade atômica;
- Do processo, normalmente, não resultam quaisquer efluentes ou poluentes;
- Temperaturas de deposição relativamente baixas, entre 150 °C – 400 °C, se comparadas, por exemplo, ao processo de aspersão térmica, CVD ou nitretação (ROSSNAGEL *et al.*, 1990 e MATTOX, 1998).

Todo o processo PVD pode ser convenientemente descrito e compreendido em termos dessas três etapas:

- Criação da fase vapor. No processo PVD há duas formas de colocar um material nesta fase de vapor: evaporação e pulverização;
- Transporte da origem (cátodo) para o substrato (no caso deste trabalho, o substrato é o anodo);
- Crescimento do recobrimento sobre o substrato. Isto envolve a deposição do filme por processos de nucleação e crescimento. A microestrutura e a composição do filme pode ser modificada por bombardeamento iônico do recobrimento em crescimento, resultando em pulverização catódica, recondensação dos átomos e melhor mobilidade dos átomos adsorvidos (adatoms) na superfície do filme, descrito em maior detalhe no item 2.1.2 - Modelo de zonas estruturais.

O PVD é um processo de deposição atomística no qual o material é vaporizado a partir de uma fonte sólida (cátodo) em forma de átomos, íons ou moléculas através de gases à baixa pressão (ou plasma) na direção do substrato, onde se condensa (ROSSNAGEL *et al.*, 1990; ASM, 1994 e SMITH, 1995). Tipicamente, recobrimentos depositados por PVD são finos, com espessuras de poucos nanômetros a unidades de micrometros. Processos PVD podem ser utilizados para depositar elementos, ligas, bem como compostos utilizando processos reativos. A vaporização do material do recobrimento pode ocorrer de várias formas. Geralmente, é conseguida pelo aquecimento do material para além do ponto de ebulição (com aquecimento por indução, por filamento, feixe de elétrons, descarga de arco, etc), ou por transferência de quantidade de movimento a partir de íons de alta energia de impacto (processo *Sputtering*) (MATTOX, 1998 e PULKER, 1999).

O tipo de descarga, para a formação do plasma, pode ser determinado a partir da relação tensão-corrente, como mostrado na figura 5. Inicialmente, com o aumento da tensão, um aumento quase linear é observado na corrente, mas a corrente continua a ser muito baixa, ou seja, para densidades de corrente inferiores a 10^{-5} Acm^{-2} . Esta região é chamada de região de descarga “*Townsend*”, neste caso a descarga não se auto-sustenta, isto é, requer constante introdução de partículas carregadas do cátodo. Quando um valor limite de tensão é atingido (densidade de corrente entre 10^{-5} e 10^{-2} Acm^{-2}), a corrente aumenta significativamente, sustentada por avalanches de elétrons confinados por um campo elétrico no cátodo. Como consequência, a descarga de plasma aumenta para cobrir toda a superfície do cátodo e a tensão cai. Esta região é chamada de “descarga normal” ou “descarga luminescente” (*Normal Glow ou Normal Discharge*) e é caracterizada pelo fato que a área de descarga aumenta cobrindo toda a superfície do cátodo com consequente queda da voltagem como uma função da densidade de corrente.

Depois que a superfície do cátodo é coberta, qualquer aumento posterior da corrente irá resultar num aumento muito maior da voltagem. Esta região, chamada de “descarga anormal” (*abnormal Glow ou Abnormal Discharge*), é onde é produzido o plasma propriamente dito em processos comerciais. Um aumento adicional na corrente leva à ocorrência de uma descarga de arco que provoca uma queda

drástica na voltagem acompanhada por uma redução das dimensões físicas do plasma (WASA *et al.*, 1991 e MATTOX, 1994 e 1998). Assim a densidade de corrente no arco catódico é extremamente elevada ($> 10 \text{ Acm}^{-2}$) e a voltagem está entre 20 a 60 V, dependendo do material do cátodo.

Figura 5 – Classificação das descargas de plasma de acordo com a densidade de corrente.

Fonte: Lieberman e Lichtenberg (1994).

O transporte do material do cátodo (átomos, íons, moléculas) acontece através de atmosfera com baixa pressão. O meio pode ser ajustado para permitir uma reação química controlada produzindo assim os compostos desejados. A forma do movimento das espécies é dependente da energia cinética inicial e da pressão total do processo (livre caminho médio). Se o material vaporizado está na forma de íons, campos elétricos e magnéticos podem ser usados para controlar o transporte.

A formação do recobrimento no substrato depende dos materiais vaporizados e do material do substrato, das condições da superfície, da energia disponível (temperatura e bombardeamento de íons) e da atmosfera (reações químicas, deposição reativa, etc). Os princípios básicos da formação do filme são explicados no subtópico 2.2 - Técnicas de Deposição.

2.1.1 Crescimento do recobrimento

Os detalhes do processo de condensação que determinam a morfologia do recobrimento não são bem compreendidos, mas os seguintes fatores têm sido identificados como colaboradores (MATTOX, 1994 e MATTOX, 1998):

- Ângulo de incidência do fluxo de átomos adsorvidos (adatoms);
- Razão da temperatura de deposição com a temperatura de fusão do cátodo;
- Mobilidade dos átomos adsorvidos (adatoms) na superfície do recobrimento; rugosidade superficial, taxa de deposição;
- Crescimento dos grãos durante a deposição; adsorção de gases inertes e/ou reativos;
- Bombardeamento por partículas de alta energia.

Como pode ser visto, a morfologia do recobrimento depende de vários itens. Alguns deles podem ser controlados, como a atmosfera, a energia e o fluxo dos átomos adsorvidos (adatoms); alguns estão ligados às propriedades do material, e alguns são determinados pelas limitações das aplicações práticas. Por exemplo, no caso de anéis de pistão, especificamente anéis de controle de óleo, a utilização de estruturas densas leva a uma baixa resistência à formação e propagação de trincas e, conseqüentemente, ao destacamento da camada durante o funcionamento do motor. Nesta aplicação, o emprego de uma estrutura colunar porosa teve um baixo impacto na resistência ao desgaste, mas melhorou a resistência à propagação de trincas. Neste caso, a estrutura mais porosa foi alcançada com o aumento da pressão total no processo de deposição por arco catódico (TAKUMA, 2007).

Em geral, a rugosidade da superfície aumenta à medida que a espessura do recobrimento cresce, porque alguns planos cristalográficos crescem mais rapidamente do que outros (ADAMIK, 1998). Um forte bombardeamento iônico do substrato pode ser usado para nivelar o tamanho e forma dos grãos (MUNZ *et al.*, 2001). Para o caso do processo arco catódico, devido à existência das macropartículas, o peso destas na rugosidade é maior do que as variações do crescimento preferencial de grãos colunares com orientação cristalográfica favorável.

A microestrutura é uma consideração crítica quando recobrimentos policristalinos são usados em aplicações de engenharia. O modelo de estruturas por zonas abrange os aspectos fundamentais da relação entre as condições de deposição e a microestrutura de recobrimentos depositados por PVD, com ênfase na origem da orientação preferencial (textura) de crescimento e sua supressão pelo bombardeamento de partículas energéticas (THORNTON, 1976 e 1986).

2.1.2 Modelo zonas estruturais

Os recobrimentos depositados por PVD apresentam, em sua grande maioria, uma estrutura policristalina e colunar (MESSIER, 1984). Esta é uma característica essencial destes recobrimentos, por serem formados através de um fluxo que atinge o substrato num limitado espectro de direções, uma vez que a deposição é “line of sight” (linha de visão) (MATTOX, 1998 cap. 1). A trajetória das partículas vaporizadas é, preferencialmente, perpendicular à superfície do cátodo, devido, principalmente, ao bias (potencial elétrico) aplicado ao substrato. Consequentemente, os grãos tendem a ser colunares. A correlação entre a estrutura granular de filmes policristalinos, a morfologia da superfície e os parâmetros de deposição para processos PVD é muitas vezes representada pelos Modelos de Zonas Estruturais ou Modelo de Estruturas por Zonas. Nestes modelos, a densidade e tamanho das colunas dependem da energia, massa, fluxo e ângulo de incidência do bombardeamento das partículas (BARNA *et al.*, 1998 e PETROV *et al.*, 2003).

Os primeiros modelos apresentaram uma correlação da microestrutura do recobrimento com a temperatura homóloga, dada pela razão T_s/T_m (T_s – temperatura do substrato, T_m – temperatura de fusão do material evaporado expressa em graus Kelvin (K)). Neste modelo inicial, encontrou-se que a microestrutura do recobrimento pode ser descrita em três zonas, em função da relação T_s/T_m . A Zona 1 ocorre a baixas temperaturas de deposição, a estrutura é colunar e as colunas separadas por vazios. A estrutura de Zona 2 tem grãos colunares definidos por contornos de grãos formados sob condições de difusão superficial e a Zona 3 consiste de uma estrutura formada por grãos equiaxiais e grãos recristalizados fortemente afetados pela difusão (MOVCHAN *et al.*, 1996).

O modelo descrito por Thornton (1974 e 1986) considerou a pressão de argônio (relativo à energia dos íons devido a colisões com átomos inertes de argônio) para o entendimento da microestrutura dos filmes finos. A evolução das camadas é dependente de vários processos físicos, tais como condensação, difusão e bombardeamento na superfície. Todos os processos são governados pela energia de ativação para difusão na superfície, a energia de sublimação do material e a energia cinética das espécies que bombardeiam o substrato. Também, a rugosidade do filme depositado afeta a estrutura, uma vez que os picos recebem o fluxo de íons vindos de todas as direções e, se a mobilidade dos átomos adsorvidos (adatoms) é baixa, os picos crescem mais rapidamente do que os vales. A figura 6 mostra uma vista esquemática do modelo de Thornton para estruturas por zonas.

Figura 6 – Diagrama de zonas microestruturais para filmes metálicos depositados por sputtering magnetron.

Fonte: Thornton (1974).

Na ilustração da figura 6, T é a temperatura do substrato e T_m a temperatura de fusão do material do filme. Na Zona 1 ($T_s < 0,15$), a mobilidade dos átomos adsorvidos (adatoms) não é suficiente para gerar um fluxo suficiente de átomos para os vales e, assim, os efeitos de sombreamento levam a uma estrutura colunar com baixa aderência entre as colunas (até com vazios entre elas).

Na Zona T ($0,15 < T_s < 0,3$), o recobrimento tem morfologia fibrosa. A morfologia fibrosa é causada pelo bombardeamento com íons de alta energia que arrancam átomos dos picos, preenchendo os vales.

Na Zona 2 ($0,3 < T_s < 0,8$), os átomos adsorvidos (adatoms) têm energia suficiente para difundir-se para os vales. A estrutura resultante é ainda colunar, mas não existem espaços vazios nos limites do grão. O tamanho de grão também é maior e a superfície tende a ser facetada.

Na Zona 3 ($T_s > 0,8$), a difusão é elevada e, portanto, recristalização e crescimento de grão podem ocorrer. Os grãos resultantes são grandes, embora a estrutura ainda possa ser colunar.

Messier *et al.* (1984) propôs a alteração do modelo de Thornton, substituindo o eixo da pressão pelo eixo de energia dos átomos adsorvidos (adatoms), como mostra a figura 7. Um aumento no bias, por exemplo, resulta em um aumento da energia média e mobilidade dos átomos adsorvidos (adatoms). Este modelo ilustra que a microestrutura da zona T pode ser conseguida a temperaturas mais baixas quando a energia dos átomos adsorvidos (adatoms) é aumentada.

Figura 7 – Modelo de estruturas por zonas de Messier.

Fonte: Messier *et al.* (1984).

O aumento do fluxo de íons e da energia destes pode densificar o recobrimento (redução da porosidade). Isto ocorre até um determinado valor, acima

do qual uma fração crescente da energia do íon é perdida na alteração do parâmetro de rede, deixando lacunas que não poderiam ser preenchidas pelos íons subsequentes que chegam à superfície (EHIASARIAN, 2002). Outra variável é a taxa de deposição, pois quanto menor, mais denso tende a ser o recobrimento (YANG *et al.*, 1997 e THORNTON, 1986).

2.2 TÉCNICAS DE DEPOSIÇÃO

Os processos básicos para Deposição Física de Vapor (PVD) são conhecidos como Evaporação e Sputtering (pulverização).

Um número significativo de processos PVD baseados em Evaporação e Sputtering têm sido explorados e desenvolvidos para aplicações tecnológicas, como por exemplo, Umbalanced Magnetron Sputtering, HIPIMS (*High Power Pulsed Magnetron Sputtering*) e Arco Catódico (*Arc Cathode*), etc.

Propõe-se consideramos os processos básicos de Evaporação e *Sputtering*, e suas variantes, como processos PVD e descrevê-los em termos dos três passos para formação de um recobrimento: 1. Criação da fase vapor; 2. Transporte da origem (cátodo) para o substrato; 3. Crescimento do recobrimento sobre o substrato.

Evaporação por arco catódico é uma variante do processo “*Ion Plating*” e será mais detalhada, já que é a técnica usada para produzir os recobrimentos neste trabalho. Adicionalmente, a técnica de deposição por Sputtering será apresentada de forma mais detalhada, já que quase a totalidade da literatura sobre recobrimentos multicamada de NbN/CrN é baseada na produção do recobrimento pelo processo *sputtering*. Os trabalhos de Pecchio *et al.* (2003), são exceções neste campo, por produzirem este recobrimento pelo processo de arco catódico (PECCHIO *et al.*, 2003 e BEMPORAD *et al.*, 2004).

2.2.1 Deposição por “Sputtering”

Deposição por *Sputtering* (pulverização) é uma vaporização não térmica que envolve a ejeção de átomos ou moléculas do cátodo. O princípio físico deste processo PVD reside fundamentalmente na troca de quantidade de movimento linear

(e consequente energia mecânica) entre os íons do plasma e os átomos constituintes do material do cátodo.

Como gás de trabalho empregam-se, usualmente, gases inertes. O gás mais utilizado é o argônio, dado que seu custo é baixo e a massa atômica é relativamente similar aos dos materiais empregados em recobrimentos: Ti, Zr, Si, Al, W, Mo, Cr, Nb, V, etc.; permitindo otimizar o rendimento de arrancamento (*Sputtering*) pela transferência de quantidade de movimento uma vez que a máxima energia transferida é quando a massa da partícula incidente é similar à massa da partícula do cátodo (MATTOX, 1998 cap. 6.2.1). A deposição por *Sputtering* é geralmente realizada sob baixas pressões de gás (poucos mTorr), aumentando o livre caminho médio, de tal forma que as partículas não sofrem colisões na fase gasosa entre o cátodo e o substrato. Em pressões mais elevadas, ($5 \cdot 10^{-3}$ a $3 \cdot 10^{-2}$ Torr), as partículas arrancadas do cátodo perdem energia por colisões antes de chegarem ao substrato ou até mesmo são desviadas pelo movimento Browniano.

A ionização dos átomos de Argônio é gerada, principalmente, pelas colisões com elétrons. Para se aumentar a eficiência desta ionização, pode-se confinar os elétrons perto da superfície do cátodo por meio de um campo magnético, levando à formação dos íons perto do cátodo e acelerando-os em sentido a este. Neste caso, a técnica é denominada *Magnetron Sputtering*. Os íons, ao atingirem uma determinada superfície dão lugar a processos de colisão e difusão tais como os mostrados na figura 8.

Segundo estudos de Moss (1980), estes processos inerentes às colisões são dependentes não só da energia e massa dos íons incidentes, mas também do respectivo ângulo de incidência e de alguns dados intrínsecos ao material do cátodo, tais como: massa dos átomos, textura, orientação e estrutura eletrônica. Já, segundo Behrisch (1981), as partículas pulverizadas a partir do cátodo são predominantemente átomos no estado fundamental (não ionizados), sendo a contribuição iônica $\leq 5\%$.

Figura 8 – Diagrama de Eventos durante o processo de “Sputtering”.

Fonte: Smith (1995).

O diagrama da figura 8 expressa diferentes fenômenos durante o processo de *sputtering*:

- a - Remoção e implantação de partículas adsorvidas;
- b - Difusão superficial e implantação de átomos do cátodo;
- c - Arrancamento “*sputter*” e “*backscattering*”;
- d – Redeposição do átomo arrancado;
- e - Reflexão iônica e aniquilação de ilhas e arrancamento.

Vantagens da deposição por *sputtering* incluem a flexibilidade de trabalhar com diferentes materiais do cátodo, ligas e compostos. As desvantagens incluem as baixas taxas de deposição; os cátodos podem ser caros; e o baixo rendimento, dado que tipicamente a utilização do cátodo (fração útil do volume do cátodo) para o processo *sputtering* está em torno de 35 a 50%, enquanto para o processo de arco catódico a utilização está em torno de 70 a 80%.

Outra desvantagem do processo de *sputtering* são os contaminantes no interior da câmara de deposição, que podem ser ionizados pelo plasma, podendo contaminar a superfície do cátodo. A deposição por *sputtering* é amplamente utilizada para metalização de materiais semicondutores, recobrimentos em vidro arquitetônicos, recobrimentos antirreflexo, filmes magnéticos, filmes lubrificantes, recobrimentos decorativos e recobrimentos tribológicos onde a espessura do recobrimento é inferior a 10 μm (DENNIS, 2007).

2.2.2 Evaporação por arco catódico

Na evaporação por arco catódico (CAE – *Cathodic Arc Evaporation*), como o nome indica, uma baixa voltagem e alta densidade de corrente evapora o material do cátodo (*Arc spot*), produzindo um vapor altamente ionizado, que é acelerado para o substrato devido a uma diferença de potencial entre o cátodo e o anodo (no caso deste trabalho, o substrato é o anodo). Uma região com carga positiva é gerada perto do cátodo devido à alta mobilidade dos elétrons em comparação com os íons. A voltagem nesta região é da ordem de 20 - 50 volts e acelera os íons carregados positivamente para longe do cátodo. Ionizações múltiplas são comuns, por exemplo, no caso de um alvo de Cu, 55% do fluxo de íons de cobre (Cu^+) é duplamente ionizado (Cu^{++}) e 15% é triplamente ionizado (Cu^{+++}) (DAVIS; MILLER, 1981). É este elevado grau de ionização do vapor que é uma das principais vantagens da evaporação por arco catódico. Uma vez que os íons produzidos têm cargas multiplicadas, é usual adquirirem energias na ordem de 50 eV a 150 eV, e quase todo o material que chega ao substrato tem energia suficiente para modificar a microestrutura do recobrimento.

O “vapor” é (quase) completamente ionizado desde o “nascimento” nos “Arc spots” (pequena área de elevada emissão energética). Portanto, qualquer bias (polarização negativa) aplicada a um substrato tem um grande efeito, sem a necessidade de mais ionização ou produção de plasma. A deposição por arco catódico é vantajosa por suas altas taxas de deposição, interessantes para a indústria. Este se tornou um processo industrial na década de 60, espalhando-se pelo mundo na década de 80 (MOSS, 1980). Artigos que descrevem o plasma de arco catódico como energético com múltiplas cargas (valências), foram publicados por autores como Kesaev (KESAEV, 1965 e LUNEV *et al.*, 1977). O estudo de Achtert *et al.* (1977), mostrou o efeito da superfície do cátodo na aparência e tipo dos “Arc spots”. Também nesta época, segundo Rakhovskii (1970) e Lafferty (1980), surgiram os primeiros livros dedicados à ciência e tecnologia do arco catódico.

A principal vantagem que esta técnica detém sobre outros métodos de PVD é a alta densidade de elétrons de baixa tensão entre os eletrodos. Estes elétrons causam ionização muito eficiente do vapor, de forma que a fração de íons se

aproxima de 1 (no spot do arco). Devido ao estado das cargas dos íons, o vapor produzido pela técnica de arco catódico é, tipicamente mais reativo, o que pode levar o recobrimento a uma melhor estequiometria. Por exemplo, quando comparado ao feixe de elétrons e ao “magnetron sputtering”, o nitreto de titânio pode ser produzido estequiometricamente em uma gama muito maior de pressões parciais de nitrogênio (VYSOCIL; MUSIL, 1990).

A figura 9 compara os diferentes plasmas usados em PVD a partir de medições feitas perto do substrato por um espectrômetro de massa (ERMS – *Energy-resolved mass spectrometer*). A figura 9 mostra que o grau de ionização pode chegar a 100% para o arco catódico, como descrito por Hauzer (2007), e que os íons atingem cargas de 100 eV.

Figura 9 – Gráfico do grau de ionização dos íons metálicos e energia das partículas para diferentes técnicas de deposição.

Fonte: Hauzer (2007).

A figura 10 mostra a distribuição dos íons em relação às suas cargas utilizando um cátodo de cromo; no *sputtering* dc convencional, Cr^{1+} representa apenas 15% do fluxo de íons e a maioria dos íons (80%) são Ar^{1+} ; no arco catódico a maioria dos íons têm valência 2 e Ar^{1+} e Cr^{3+} são, também, detectados. No gráfico da figura 10, o gráfico I representa o processo “*sputtering*” convencional, já o gráfico

II representa as descargas de arco catódico. A corrente de íons (J_i - densidade da corrente de íons - bias) típica é também apresentada para ambos os casos.

Figura 10 – Gráficos da relativa densidade de íons produzidos.

Fonte: Hauzer (2007 e 2010).

O processo de evaporação em arco começa com uma elevada corrente e baixa voltagem de arco na superfície do cátodo, que dá origem a uma pequena (geralmente, poucos micrometros de largura) área de elevada emissão energética, conhecido como “*arc spot*”, ilustrada na figura 11. O arco tem uma queda de potencial linear entre os eletrodos, e é geralmente iniciado através de um curto-circuito (pelo toque de um filamento) com o cátodo (estratégia utilizada no equipamento empregado neste trabalho) ou por condução de um pulso de corrente através de um eletrodo auxiliar para o cátodo. O arco é caracterizado por corrente relativamente elevada (muito maior do que 10 A) e baixa tensão/voltagem (por exemplo, inferior a 50 V). A emissão de elétrons ocorre a elevadas temperaturas (temperaturas acima de 4000 K têm sido medidas por espectroscopia no “*arc spot*”) (ANDERS, *et al* 1996), e numa micro região do “*Arc spot*” que tem-se uma densidade média de corrente da ordem de 10^{12} A/m^2 (ANDERS, 2004). Esta densidade de corrente (J_i) resulta num jato de material vaporizado do cátodo com elevada velocidade ($\sim 200 \text{ m/s}$), deixando uma cratera sobre a superfície do cátodo. Podem-se considerar os “*arc spots*” como uma rápida sequência de microexplosões.

O material do cátodo na vizinhança do local sofre transformações de fase, passando para o estado líquido, e resultando numa rápida expansão do plasma totalmente ionizado. A condução térmica no sólido aumenta a área do “*arc spot*”, reduzindo a densidade de potência, enquanto que a condutividade elétrica numa

região subsuperficial do cátodo abaixo do “arc spot” é reduzida pela elevada temperatura. Portanto, uma micro-explosão destrói sua própria condição favorável. Como um efeito colateral da formação de plasma, o material localizado entre o plasma e o cátodo frio está na fase líquida, sujeita à pressão do plasma. Como resultado, o material é ejetado como gotículas ou “macropartículas”, muitas vezes sob ângulo rasante à superfície do cátodo.

Figura 11 – Desenho esquemático das fontes aleatórias do arco catódico e uma foto do movimento do arco (“arc spot”) na superfície de um alvo/cátodo circular.

Fonte: Hauzer (2007).

O “arc spot” é ativado durante um curto período de tempo, e se autoextingue e então uma reignição ocorre em uma nova área perto da cratera anterior. O arco é basicamente um condutor de corrente e é influenciado pela aplicação de um campo eletromagnético, o qual, na prática, é utilizado para mover rapidamente o arco sobre toda a superfície do cátodo, de modo a otimizar o uso da superfície ao longo do tempo. Este fluxo de plasma denso (densidade de elétrons de 10^{17} - 10^{18} m^{-3}) expande explosivamente para o vácuo, com os elétrons sofrendo maior aceleração devido à sua menor massa. A rápida aceleração dos elétrons resulta em um espaço com carga positiva que repele e acelera os íons para longe do cátodo.

Níveis de vácuo típicos necessários para tal técnica encontram-se na faixa de 10^{-3} mbar a 10^{-7} mbar. Sendo o processo arco catódico operado em um gás, tal como nitrogênio, os íons podem sofrer colisões com as moléculas de gás e, portanto, reduzir a velocidade na direção do substrato. A ionização do gás e a redução da energia dos íons depende da pressão e do tipo de gás. Como referência, quando a

pressão atingir ou exceder 10^{-3} mbar, o livre percurso médio torna-se menor do que o tamanho da câmara de vácuo, de forma que, neste caso, uma forte interação com o gás pode ser esperada.

A fonte de vaporização por arco é frequentemente usada no modo de bombardeamento iônico, isto é, com um potencial elétrico no substrato para acelerar os íons para a superfície deste. Estes íons podem ser usados para implantação iônica, limpeza do substrato, e aumento da aderência, modificando as propriedades do recobrimento por um bombardeamento simultâneo à deposição. Adicionalmente, devido à elevada energia dos íons, o arco catódico é usado como um processo adicional no *Sputtering* para aumentar a aderência do recobrimento. Munz *et al.* (1992) introduziram o “*Arc Bond Sputtering*” (ABS) como uma combinação de ataque iônico por arco catódico e deposição propriamente dita do recobrimento por “*sputtering*”.

Outros trabalhos na Universidade de Sheffield reforçam a eficiência do aumento da adesão do recobrimento produzido por “*Sputtering*” quando se vale do sistema ABS (HOVSEPIAN *et al.*, 1992 e HOVSEPIAN; MUNZ, 2002). De acordo com Munz *et al.* (1991), Celis *et al.* (1993), Sproul *et al.* (1993) e Martin (1995), a vaporização por arco catódico em um gás reativo tem a vantagem de que o arco é uma fonte adicional para “ativar” o gás reativo e, assim, aumentar a sua reatividade química. Como o arco catódico se move sobre a superfície do cátodo, este evita o envenenamento da superfície. Este envenenamento pode ser um problema em deposição por *Sputtering*, uma vez que o gás reativo dentro da câmara de PVD em quantidade suficiente para formar o composto desejado no substrato pode, também, ser suficiente para reagir com o cátodo, prejudicando o processo de “pulverização” (RHODE *et al.*, 1991). Alternativas como a introdução do gás reativo de forma pulsada (com frequência de aproximadamente 2 hertz) são eficientes para reduzir o envenenamento, mas não é possível produzir recobrimentos homogêneos (ARONSON *et al.*, 1980 e SPROUL, 1987). Fontes de vaporização por arco catódico são amplamente utilizadas na indústria de recobrimentos para aplicações tribológicas, depositando nitretos, carbonetos e carbonitretos usando um “bias” no substrato.

O bombardeamento por íons energéticos devido à polarização do substrato, o ataque iônico do substrato antes da deposição e o aquecimento do substrato (devido à elevada energia cinética das partículas incidentes) melhoram as reações químicas para formação dos compostos e densificam o recobrimento pelo bombardeamento atômico e maior mobilidade dos íons na superfície de crescimento do recobrimento (ANDERS, 2007).

O problema da geração de macropartículas tem sido tratado em projetos e procedimentos, durante o processamento. O tópico abaixo detalha as características deste fenômeno.

2.3 MACROPARTÍCULAS

Macropartículas são partículas de detritos líquidos ou sólidos que são produzidos pela ação dos “*Arc Spots*”. Jüttner (1979) explicou a formação destas partículas através da ação da pressão do material sublimado, que está presente entre o plasma e a superfície do cátodo relativamente fria. A produção de macropartículas é, portanto, inerentemente ligada à existência de “*Arc spots*”. De acordo com Davis e Miller (1969), Daalder (1976) e Anders *et al.* (1993), numerosos estudos têm sido realizados para determinar a distribuição do tamanho das macropartículas em função do material e temperatura do cátodo, duração do arco, amplitude da corrente e a presença de campos magnéticos externos.

A distribuição de tamanho destas macropartículas no recobrimento é ampla, indo desde alguns nanômetros ao tamanho máximo da cratera, da ordem de micrometros. Contudo, macropartículas menores são muito mais frequentes do que as maiores (ANDERS, 1999). Segundo Schülke *et al.* (1997), materiais do cátodo com baixo ponto de fusão têm uma elevada taxa de erosão e, conseqüentemente, elevada formação de macropartículas. Isto é plausível porque o volume da zona de fusão entre o “*Arc spot*” e o corpo do cátodo é relativamente grande (JÜTTNER, 1982 e MUNZ, 1997). No trabalho de Petrov *et al.* (1997), a mudança para um cátodo com temperatura de fusão 300 °C maior (de TiAl (1465 °C) para TiNb (1772 °C)) foi suficiente para reduzir a área superficial do recobrimento ocupada por macropartículas em 50%. “*Arc spots*” dirigidos magneticamente produzem partículas

menores, que podem ser atribuídas ao tempo mais curto de interação do plasma com o material do cátodo. Martin (1995) e Ramalingam *et al.* (1987) descrevem “Arc spots” dirigidos magneticamente e o melhor controle do padrão de erosão no cátodo.

As figuras 12 e 13, construídas por Anders *et al.* (1993) apresentam a distribuição do diâmetro (μm) de macropartículas “ f ” normalizada para a espessura do recobrimento ($\text{\AA}$) e área da amostra (mm^2) para diferentes correntes de arcos.

Figura 12 – Distribuição “ f ” de macropartículas com diâmetro “ d ” normalizado para uma área da amostra (mm^2) e espessura do recobrimento ($\text{\AA}$) para diferentes materiais do cátodo.

Fonte: Adaptada de Anders *et al.* (1993).

Figura 13 – Distribuição “ f ” de macropartículas com diâmetro “ d ” normalizado para uma área da amostra (mm^2) e espessura do recobrimento ($\text{\AA}$) para diferentes correntes de arco para um cátodo de platina.

Fonte: Adaptada de Anders *et al.* (1993).

A figura 12 mostra que materiais do cátodo com baixo ponto de fusão apresentam as maiores macropartículas. O material com o menor ponto de fusão, Pb (Chumbo), produz, aproximadamente, duas ordens de grandeza mais macropartículas do que o material do cátodo com o maior ponto de fusão, W (Tungstênio). A figura 13 mostra que a geração de macropartículas, com relação à corrente do cátodo, não é tão significativa quanto o material do cátodo. Este artigo também mostra que não há uma dependência da posição e distância do cátodo ao substrato, bem como da gravidade, no número de macropartículas no recobrimento. A maioria das macropartículas são ejetadas em ângulo rasante (0° a 20° em relação à superfície) em direção à superfície do cátodo e movem-se, essencialmente, ao longo de trajetórias retilíneas, enquanto que a emissão do plasma (“arc spot”) é normal à superfície. Uma boa geometria para uma fonte de plasma é aquela que faz uso dessa separação “natural” de macropartículas. A carga negativa adquirida, enquanto se move através do plasma, desempenha um papel apenas para as macropartículas de pequenas dimensões. A utilização de filtros que apresentam campos magnéticos para separar as macropartículas do fluxo de íons (SIEMROTH *et al.*, 1997 e MATTOX, 2002) é uma melhoria possível, mas reduz a taxa de deposição e aumenta a complexidade e custo dos equipamentos. As aplicações emergentes como semicondutores, armazenamento de dados e na área de biotecnologia têm estimulado o desenvolvimento de filtros melhores e outras abordagens (BOXMAN, 2001).

Para alguns filtros, o fluxo de plasma é guiado a partir do cátodo para o substrato, que não está na linha de visão, por um mecanismo combinado: magnético (para elétrons) e elétrico (para íons) (AKSENOV *et al.*, 1978 e BILEK *et al.*, 1996). Este tipo de filtro tem sido utilizado no arco catódico para pesquisa e desenvolvimento nas últimas décadas (VYSKOCIL; MUSIL, 1992 e ZHITOMIRSKY *et al.*, 1994). A utilização industrial deste tipo de filtro, em recobrimentos para aplicações tribológicas, não foi encontrada na literatura.

Macropartículas podem afetar características funcionais do recobrimento. Por exemplo, a resistência à corrosão pode ser comprometida quando uma macropartícula é incorporada no recobrimento, podendo ser considerada uma descontinuidade num recobrimento denso. Uma macropartícula pode, também,

reduzir o brilho de um revestimento decorativo. Adicionalmente, macropartículas induzem alterações locais na microestrutura, como é esquematizado no trabalho de Petrov *et al.* (1997), figura 14, para recobrimentos aplicados pelo processo ABS (camada de aderência por arco catódico e recobrimento funcional por *sputtering*) e onde o processo arco foi aplicado em cátodos de baixo ponto de fusão (Ti-Al e Nb-Al).

Figura 14 – Diagrama esquemático de como uma macropartícula afeta o crescimento local do recobrimento.

Fonte: Petrov *et al.* (1997).

Contudo, sob condições de elevado bombardeamento iônico, os defeitos de crescimento podem ser minimizados. Uma investigação da microestrutura de recobrimentos depositados por arco catódico mostrou morfologia colunar densa, embora estes recobrimentos apresentassem defeitos de crescimento causados por macropartículas inerentes a este processo (WANG *et al.*, 2001 e HOVSEPIAN *et al.*, 2005).

2.4 PROCESSOS DE DEPOSIÇÃO DE MULTICAMADAS POR ARCO CATÓDICO

2.4.1 Deposição Reativa

A deposição reativa pode ser definida como a formação de uma película de um composto, por co-deposição e reação de uma espécie depositada ou pela reação de uma espécie depositada com o meio ambiente gasoso (ASM, 1994). Geralmente, um dos componentes é condensável e o outro é gasoso. Os recobrimentos mais comuns depositados são os nitretos, óxidos ou carbonetos (MATTOX, 1994 e 1998).

As reações químicas ocorrem na superfície do substrato, onde os átomos adsorvidos (adatoms) depositados (metal) reagem com átomos do gás que colidem na superfície (N, O ou alcanos, tais como metano). Esta reação ocorre, também, na superfície do cátodo. Este é um ponto de controle crítico no processo de “*sputtering*” devido ao processo de envenenamento do cátodo. Além disso, alguns compostos, isto é, a maioria dos óxidos, são isolantes elétricos, reduzindo o campo elétrico na superfície do alvo (MATTOX, 1998 e PULKER, 1999). Tal situação é desprezível para o processo de arco catódico.

2.4.2 Recobrimento Multicamada - Camada de Adesão

A motivação mais comum para produção do sistema camada de adesão + recobrimento funcional é fornecer um gradiente de dureza para reduzir tensões de cisalhamento na interface do recobrimento tribológico com o substrato, o que está associado com a otimização da resistência adesiva.

Arcos catódicos foram inicialmente usados com cátodos de titânio para produzir o recobrimento de TiN. No início de 1980, foi descoberto por Clark Bergman que o alto grau de ionização poderia facilitar a limpeza iônica das peças quando um alto bias é aplicado, normalmente -1000 V. Por exemplo, o processo começa com o uso de íons de titânio e alto bias (preparação da superfície) e continua com a injeção do gás nitrogênio e drástica redução da voltagem do bias para a formação do

recobrimento de TiN (BERGMAN, 1985). A mesma estratégia foi adotada neste trabalho.

A ideia de substituir o bombardeamento/limpeza por íons de argônio pelo uso de íons metálicos produzidos pelo processo de arco catódico formando um filme de aderência antes da etapa de deposição do recobrimento tribológico foi transferida para o processo de deposição por *sputtering* por Münz et al. (1992), como já mencionado, em um processo chamado, segundo Munz et al. (1991), Sproul (1993) e Ehiasarian et al. (2004), “*arc bond sputtering*” (ABSTM).

O ABS mostrou um aumento da resistência adesiva do recobrimento duas vezes superior ao recobrimento depositado apenas pelo processo *sputtering*, medido no teste de riscamento, figura 15.

Figura 15 – Adesão do recobrimento CrN/NbN em aço inox com uma camada de aderência aplicada pelo processo Sputtering e Arco Catódico.

Fonte: Ehiasarian et al. (2007).

O arco catódico apresenta taxas de deposição entre 50 e 300% superiores ao *sputtering*, conforme exemplificado na figura 16, para o recobrimento de TiAlN.

Figura 16 – Comparação entre a taxa de deposição entre os processos Unbalanced Magnetron sputtering e Arco catódico para o recobrimento TiAlN.

Fonte: Frank (2009).

Nos recobrimentos de NbN/CrN explorados neste trabalho, esta abordagem é explorada com o uso de uma camada de adesão de cromo metálico. Esta camada tem menor dureza e menor tensão residual do que o recobrimento funcional, fornecendo um gradiente de tensão na interface com o substrato. Com este procedimento, melhora-se a adesão ao substrato, especialmente após a limpeza iônica.

2.4.3 Recobrimentos Multicamadas nanoestruturados

Recobrimentos multicamadas nanoestruturados referem-se aos recobrimentos que têm uma estrutura de camadas muito fina (periodicidade de poucas dezenas ou unidades de nanômetros) de pelo menos dois materiais distintos ou de estruturas cristalinas distintas. A periodicidade das camadas pode ser controlada pela velocidade de rotação da mesa no qual os substratos são fixados, variando as potências aplicadas nos cátodos, ligando e desligando intermitentemente os cátodos de materiais distintos ou por aplicação de “shutters”² (obturadores) que se deslocam para frente dos diferentes cátodos (MUNZ *et al.*, 2001).

² Shutter (Obturador) é um anteparo mecânico utilizado, geralmente, na frente do cátodo para isolar o cátodo do substrato permitindo uma limpeza do cátodo sem a contaminação do substrato e para minimizar a contaminação cruzada entre os cátodos de materiais diferentes. Os shutters podem ter várias formas dependendo da forma do cátodo, mas, em geral, tem a forma de flaps (MATTOX, 1988, Cap. 6).

O desenho esquemático da figura 17 ilustra uma configuração típica das máquinas PVD pela técnica de *sputtering* (HOVSEPIAN *et al.*, 1999). Com esta configuração, as espessuras de cada camada podem ser controladas: (i) pela velocidade de rotação do substrato e taxa de evaporação aplicada nos cátodos (Amperagem/hora). Este tipo de controle da espessura de cada camada pode limitar a geometria das peças tratadas ou requerer complexos e caros “shutters” (obturadores) para criar um ambiente de separação controlada para restringir a contaminação cruzada (CHU *et al.*, 1992). (ii) Tempo que cada cátodo, de um material específico, fica ligado, ocorrendo concomitantemente o ligamento e desligamento dos alvos de materiais distintos. Neste caso, a desvantagem está ligada à eficiência do processo uma vez que todos os cátodos não funcionam ao mesmo tempo, reduzindo a eficiência ou a taxa de deposição (BEMPORAD *et al.*, 2004 e PECCHIO *et al.*, 2003).

Figura 17 – Vista esquemática típica de uma câmara de deposição física de vapor pela técnica de sputtering mostrando os arranjos dos alvos de cromo e nióbio.

Fonte: Adaptado de Hovsepian *et al.* (1999).

Recobrimentos análogos (nanoestruturados) usando uma variedade de combinações de materiais estão atualmente em uso industrial (TUNG; MCMILLAN, 2004 e STUEBER *et al.*, 2009 e patentes: WO2008/040695-A2 (06/03/2008), WO2009/155677-A1 (30/12/2009), US8173248-B2 (25/04/2006).

Tem sido demonstrado que a periodicidade das multicamadas é fortemente controlada pela rotação do substrato, pela taxa de deposição real e, no caso do

processo *sputtering*, pela contaminação do cátodo (LEWIS *et al.*, 2006). No trabalho feito por Lewis (2006), um recobrimento de NbN/CrN foi produzido por *sputtering* em diferentes voltagens de bias, e constatou-se que durante o crescimento do recobrimento a periodicidade das multicamadas decrescia (para todos os bias utilizados por uma razão de aproximadamente 15%). Esta redução da periodicidade foi justificada considerando-se que:

- Quanto maior a voltagem de bias menor é a taxa de deposição, para a faixa de bias entre -75 V a -150 V, indicando que com o aumento do tempo de deposição a influência do processo de *re-sputtering* no recobrimento torna-se mais perceptível. Isto foi detectado em recobrimentos de apenas 1 a 3 μm ;
- O grau de envenenamento do alvo aumenta com o aumento do tempo de deposição, e então a taxa de deposição diminui com o aumento da espessura (MUNZ *et al.*, 2001).

Outras considerações importantes sobre recobrimentos multicamadas são colocadas por Lewis (2004) e Hovsepian (2000): (i) No recobrimento de CrN/NbN os grãos orientados paralelamente ao plano (200) aumentam com o aumento da espessura em todos os valores de bias estudados; (ii) quanto maior o bias, maior a tensão residual e (iii) os recobrimentos mais finos são sistematicamente menos rugosos que os recobrimentos mais espessos.

2.5 RECOBRIMENTOS MULTICANADAS DE NbN/CrN

Na década de 70, Koehler mostrou os efeitos de alternar camadas de materiais com espessuras de unidades de nanômetros e com módulos de elasticidade distintos. Do ponto de vista de comportamento mecânico, recobrimentos com estas características podem ter dureza elevada. A espessura reduzida de cada camada faz com que as discordâncias tenham dificuldade de se movimentar dentro das camadas, e as interfaces agem como barreiras para as discordâncias. (KOEHLER, 1970). Esta é considerada a primeira tentativa (teórica) de conceituação do fenômeno de endurecimento e escolha de materiais para obter propriedades superiores no recobrimento multicamada, quando comparado às propriedades das camadas individuais de cada material isolado em um recobrimento monocamada. O

interesse tecnológico neste tipo de tecnologia cresceu devido à flexibilidade característica da técnica de deposição PVD para deposição de multicamadas nanoestruturadas.

Um estudo de 1987 conduzido por Helmersson, na Universidade Linköping, Suécia, inspirou vários outros estudos quando mostrou estes valores elevados de dureza (> 4000 HV) para o recobrimento nanoestruturado de TiN/VN (HELMERSSON *et al.*, 1998). Após esta publicação, várias outras foram feitas relatando-se descobertas de recobrimentos multicamadas nanoestruturadas superduros (dureza acima de 4000 HV):

- TiN/AlN – Conforme estudos de Setoyama *et al.* (2006);
- TiN/NbN – Conforme estudos de Hultman *et al.* (2000), Chu *et al.* (1993) e Shinn *et al.* (1992);
- TiAlN/VN – Conforme estudos de Munz *et al.* (2000);
- TiAlN/CrN – Conforme estudos de Wadsworth *et al.* (1997).

Nos últimos 20 anos, o conceito de multicamadas nanoestruturadas foi consolidado como método para combinar propriedades distintas de dois materiais e obter propriedades superiores às de cada material isolado. Esta tecnologia tornou-se comercialmente disponível com o desenvolvimento das técnicas de deposição e de equipamentos para produção em grande escala (MAYRHOFER *et al.*, 2006 e STUEBER *et al.*, 2009).

Entre os nitretos, o nitreto de nióbio (NbN) se destaca pela sua elevada dureza, chegando a atingir 20 GPa, resistência ao desgaste e estabilidade química, sendo o Nb um metal passivador para aumento da resistência à corrosão (CHU *et al.*, 1993; ZHITOMIRSKY *et al.*, 1998; WANG *et al.*, 2009; BENKAHOUL *et al.*, 2004 e SINGH *et al.*, 2011). Em paralelo, o nitreto de cromo (CrN) é um sistema de revestimento clássico, de relevância tecnológica desde o início da década de 1980 (BALHAUSE *et al.*, 1993; MAYRHOFER *et al.*, 2001; KASHIWAGI *et al.*, 1986; AHARANOV *et al.*, 1993 e BARATA *et al.*, 2001). Conforme os apontamentos de Friedrich *et al.* (1997) e Marques *et al.* (2010), atualmente o Nitreto de Cromo é aplicado em larga escala como uma camada protetora para componentes de motor de combustão, devido à sua propriedade benéfica de baixo atrito e resistência à oxidação devido à formação de um óxido protetivo na superfície de trabalho.

Os primeiros trabalhos de desenvolvimento do recobrimento multicamada de NbN/CrN datam do final de década de 90 e utilizam o processo *sputtering* para a deposição do recobrimento funcional e o arco catódico para deposição da camada de adesão. Trata-se do processo ABSTM (MUNZ *et al.*, 1991 e 1992) já mencionado anteriormente. Em artigos do final da década de 90 (TOMLINSON *et al.*, 1999; HOVSEPIAN *et al.*, 1999 e HOVSEPIAN, 1999), os autores utilizam um equipamento industrial de PVD produzido pela Hauzer Techno Coating Europe, denominado HTC1000-4 (figura 18). Basicamente, estes três artigos descrevem a influência da estratégia do processo PVD e fazem uma comparação de desempenho entre as diferentes estratégias de recobrimentos produzidos. O recobrimento NbN/CrN estequiométrico apresenta uma resistência ao desgaste 500% superior ao substequiométrico (nitrogênio %at é menor que 50%) e 1300% superior ao Cromo eletrodepositado (HOVSEPIAN *et al.*, 1999). O melhor sistema mostra que a limpeza por íons de Cr é o fator chave para garantir uma elevada adesão, evidenciada pelo teste de riscamento (a limpeza iônica por átomos de Cr apresentou uma carga crítica no teste de riscamento 30% superior do que utilizando a limpeza iônica com átomos de Nb) (HOVSEPIAN *et al.*, 2000). Após a limpeza iônica com íons de Cr, deposita-se uma camada de CrN estequiométrico (espessura de 0,3 a 0,5 μm) possibilitando uma transição “suave” e um gradiente de dureza e tensão interna entre a pré-limpeza por íons de Cr no substrato e o recobrimento de NbN/CrN. Outro ponto de processo relevante é com relação à pressão de trabalho: o aumento do fluxo de Nitrogênio em 50%, e consequente aumento na pressão total, reduziu a periodicidade pela metade. A hipótese levantada foi o favorecimento do envenenamento do cátodo pelo aumento de espécies (neste caso o N) durante o processo de deposição do recobrimento (HOVSEPIAN *et al.*, 1999). A periodicidade do recobrimento foi medida por difração de Raios-X de baixo ângulo ($1-10^\circ$, 2Θ), utilizando a geometria de Bragg-Brentano. Os recobrimentos obtidos apresentaram camadas individuais com espessura de 3,4 a 4,2 nm, durezas ao redor de 3500 HV e espessura máxima de 5 μm .

Figura 18 – Diagrama esquemático da câmara de PVD HTC1000-4 ABS com 4 cátodos e sistema com 3 eixos de rotações ("fold rotation").

Fonte: Hovsepian (1999).

Apesar de haver um número razoável de artigos centrados no desenvolvimentno do NbN/CrN, ver tabela 1, todos tratam da mesma técnica (ABS - recobrimento funcional depositado por *sputtering*). Exceções foram observadas a partir de 2006, quando a camada de aderência e a limpeza iônica passaram a ser feitos pelo processo HiPIMS (REINHARD *et al.*, 2006; EHIASARIAN, 2007 e PURANDARE *et al.*, 2008). Esta mudança de técnica de arco catódico para HiPIMS foi motivada pela possibilidade de eliminar a ocorrência de macropartículas na camada de Cr.

Tabela 1 – Resumos dos artigos que exploram o NbN/CrN produzidos por sputtering e um resumos das características do recobrimento.

Autores	Ano (número de publicações)	Processo	Dureza (HV)	Espessura (μm)	Periodicida de (nm)	Textura	Riscamento (N)	Desgaste	Picos satélites	Taxa de deposição ($\mu\text{m}/\text{h}$)
Tomlinson	1999 (3)	ABS	2700 a 3300	2 a 6	2,8 a 4,5	(200) Randomico (111)/(200)	ABS 25 a 50 HIPIMS 45 a 58	1300% menor que Cromação 40% a 400% menor do que CrN 30% menor do que TiAlN/CrN	Sim	ABS 0,7 a 1,5 HIPIMS ~ 0,7
Hovsepian, P.Eh	2000 (5)	ABS								
Munz, W.-D.	2001 (4)	ABS								
Wang, H.W.	2002 (1)	ABS								
Cameron, D.C.	2003 (1)	ABS								
Stack, M.M.	2004 (1)	ABS								
Lewis, D.B.	2006 (3)	ABS								
Purandare, Y.P.	2007 (1)	HIPIMS+UBM								
Reinhard, C.	2008 (2)	HIPIMS+HIPIMS								
Ehiasarian, A.P.	2010 (1)	HIPIMS+UBM								
Savisalo, T.	2008 (1)	ABS								

Fonte: O Autor.

Sobre a tabela 1 destaca-se que a sigla ABS significa “*Arc Bond Sputtering*”, a sigla HiPIMS significa “*High Power Impulse Magnetron Sputtering*” e a sigla UBM significa “*Unbalanced Magnetron*”.

Todos os recobrimentos NbN/CrN depositados pelo processo *sputtering* (ABS ou HiPIMS+*sputtering*), encontrados na literatura, foram produzidos no mesmo equipamento de PVD (HTC 1000-4) localizado na Universidade de Hallam Sheffield, na Inglaterra. Pontos comuns destes artigos referem-se às características do recobrimento de NbN/CrN, como:

- Espessura inferior a 6 μm ;
- Periodicidade ao redor de 4 nm;
- Taxas de deposição de 0,7 – 1,5 $\mu\text{m/hr}$;
- O difratograma do recobrimento de NbN/CrN apresenta apenas um pico na posição intermediária às fases de NbN e CrN. Não sendo possível detectar as reflexões individuais do CrN e do NbN;
- A ocorrência de Picos Satélites nos difratogramas.

Em termos de caracterização, difratogramas de Raios-X obtidos com multicamadas nanoestruturadas podem ser diferentes daqueles vindos de um recobrimento monocamada. A diferença reside no fato de que o feixe incidente interage não somente com os planos da rede dos nitretos formadores da multicamada como também com a modulação estrutural e química das camadas individuais. Assim, além da interação com os planos atômicos paralelos à superfície, o feixe de Raios-X também interage com a variação da densidade eletrônica entre as camadas do recobrimento, formando um padrão de difração característico. Deste modo, o difratograma da intensidade total de reflexões obtidas é caracterizado por um pico central e, na sua vizinhança, por um conjunto de outros picos, de menor intensidade, denominados picos satélites. Os picos satélites têm intensidades sucessivamente decrescentes (THOMAS *et al.*, 1996). A existência de picos satélites bem definidos é indicadora de uma boa cristalinidade do recobrimento, bem como de uma boa modulação química da multicamada (SEGMÜLLER; BLAKESLEE, 1973; THOMAS *et al.*, 1996 e TAVARES *et al.*, 2001 e 2005). Segundo a literatura, quanto maior os números de picos satélites presentes no difratograma, e quanto mais

definidos estes forem, maior é a cristalinidade do recobrimento, apresentando interfaces abruptas entre as camadas (BOLDO, 2000).

A determinação da periodicidade pela posição angular dos picos satélites é utilizada em grande parte dos artigos de NbN/CrN depositados por sputtering (citados na tabela 1). A exceção ocorre quando se objetiva espessuras abaixo de 2 nm (1,4 a 1,7 nm), quando o difratograma indica que não há mais discernimento das camadas, devido à mistura dos íons de cada elemento (CAMERON *et al.*, 2001). A figura 19 apresenta dois difratogramas representativos do recobrimento de NbN/CrN depositado por sputtering. Os difratogramas indicam a ocorrência de apenas uma fase de estrutura cúbica de face centrada e, portanto, não há possibilidade de detecção das reflexões individuais do CrN e do NbN. Nestes casos, o difratograma da intensidade total de reflexões obtida na orientação (200) e (111) é caracterizado por um pico central e este é associado a um pico satélite (à esquerda do pico central). Como só uma identificação do pico satélite, à esquerda do pico principal apareceu no difratograma, configura-se uma assimetria da intensidade dos picos satélites (BOLDO, 2000). Isto sugere uma flutuação da periodicidade da multicamada, que geralmente é causada por uma taxa de deposição não constante durante o processo de crescimento do recobrimento. A ocorrência de interfaces mal definidas e a rugosidade entre as camadas gera uma diminuição da intensidade dos picos satélites no difratograma (PAYNE, 1993 e HOLY, 1994).

Figura 19 – Padrões de difração de Raios-X na configuração Bragg-Brentano (Θ - 2Θ) para o recobrimento de NbN/CrN depositado por *sputtering*.

Fonte: (a) Hovsepien *et al.*, (1999) e Hovsepien (1999) e (b) Tomlinson *et al.*, (1999). Ambos utilizando tubo de cobre

A figura 19 apresenta em (a) o recobrimento com uma fase única cfc e plano cristalográfico preferencial (200), os picos satélites são identificados como “Sa” e os picos identificados como “S” são referentes ao substrato. Já em (b) ela apresenta a fase única de cfc com orientação preferencial (200). Os picos satélites são identificados como “SAT” e os picos identificados como “S” são referentes ao substrato.

Em 2003 surge o primeiro trabalho que trata de recobrimento multicamada de NbN/CrN pelo processo de arco catódico (PECCHIO *et al.*, 2003), porém utilizando a

técnica de cátodo intermitente (S-CAE – Switching Reactive Cathodic Arc Evaporation), ou seja, ligando e desligando intermitentemente os cátodos de Cr e de Nb. A vulnerabilidade desta estratégia está na taxa de deposição do recobrimento, uma vez que só metade dos cátodos na câmara de PVD estão operacionais durante a deposição do recobrimento multicamadas. Nesta configuração, a taxa de deposição é de 3 $\mu\text{m/hr}$. A estratégia de deposição do recobrimento segue por uma limpeza iônica com íons de Cr e uma subsequente deposição de uma camada de aderência de Cr metálico, com espessura de 0,05 μm , seguida pela deposição do NbN/CrN.

Este recobrimento de NbN/CrN (mesmo equipamento e mesmos parâmetros de deposição) foi também analisado por Bemporad *et al.* (2004) que compararam a forma, quantidade e tamanho de macropartículas em relação ao recobrimento de CrN monolítico. O recobrimento multicamadas de NbN/CrN apresentou macropartículas com forma mais esférica, menor quantidade e menor tamanho das macropartículas se comparado com o CrN monolítico; principalmente pela baixa capacidade térmica e elevada temperatura de fusão do Nb em relação ao Cr. Em ambos os artigos, de Pecchio e Bemporad, a espessura do recobrimento é de 3,5 μm , a periodicidade, medida por difração de baixo ângulo, é de 4,7 $\pm$ 0,5 nm e a dureza é de 1700 HV. A dureza é inferior à tipicamente encontrada para o recobrimento produzido por sputtering que é de 2700 – 3500 HV.

Dois outros artigos (PILONE *et al.*, 2008 e MARTINI *et al.*, 2011) abordam o recobrimento de NbN/CrN produzido por arco. Em ambos os casos, os recobrimentos de NbN/CrN foram produzidos pela empresa LAFER – Itália e detalhes do processo não são descritos. Contudo, os artigos indicam que em ambos os casos ocorre uma pré-limpeza do substrato com íons de Cr e é aplicada uma camada de aderência de CrN de aproximadamente 1 μm de espessura. Em seguida, com todos os cátodos ligados, a periodicidade é controlada pela rotação da mesa e o recobrimento multicamada de CrN/NbN apresenta uma periodicidade de 4 nm e espessura total de 4 μm . Da mesma forma que é descrito nos artigos onde o NbN/CrN são depositados pelo processo de *sputtering*, o difratograma do recobrimento de NbN/CrN apresenta apenas uma estrutura cúbica de face centrada, não sendo possível detectar as reflexões individuais do CrN e do NbN. Também,

não há nenhuma referência à formação de picos satélites. A tabela 2 apresenta o resumo dos artigos que exploram o NbN/CrN.

Tabela 2 – Resumos dos artigos que exploram o NbN/CrN produzidos por Arco Catódico e um resumos das características do recobrimento.

Autor	Ano	Configuração de Cátodos	Dureza (HV)	Espessura (μm)	Periodicidade Λ (nm)	Textura	teste de Riscamento (N)	Picos satélites	Taxa de deposição ($\mu\text{m/h}$)
E. Bemporad	2003	2 Cr/ 2 Nb	1700 a 2500	2 a 4	4 a 5	(200) predominante	50	não identificado	~3,0
C. Pecchio	2004	2 Cr/ 2 Nb							
P. Eh. Hovsepian	2005	2 Cr/ 1 Nb							
D. Pilone	2008	2 Cr/ 2 Nb							
C. Marini	2011	2 Cr/ 2 Nb							

Fonte: O Autor.

Segundo Hovsepian *et al.*, (2005), que comparou a morfologia e desempenho (resistência à corrosão e ao desgaste) dos recobrimentos de NbN/CrN produzidos por ABS, *sputtering* (UBM – *Unbalanced Magnetron*) e por arco catódico, o recobrimento produzido por arco catódico apresenta a interface entre as camadas de CrN e NbN como as mais definidas e abruptas. A principal causa é a alta energia do íon no arco catódico (300 eV), se comparada com a energia do íon no UBM e ABS (120 eV). Isto resulta numa melhor mobilidade dos átomos adsorvidos (adatoms) que suprimem os efeitos da rugosidade superficial (PETROV *et al.*, 1997), produzindo interfaces mais “lisas” entre as camadas individuais (HOVSEPIAN *et al.*, 2000). A limpeza iônica com íons de Cr nos processos por Arco Catódico e ABS mostra características típicas de uma implantação iônica, formando um refinamento de grãos a uma profundidade de 7-10 nm, onde há um enriquecimento de Cr na ordem de 30 %at. Esta interface densa obtida por processo de implantação iônica propicia uma excelente adesão e uma barreira eficiente à corrosão do substrato. Já no caso do processo *sputtering* (UBM), a limpeza iônica por Argônio não é eficiente para remoção de óxidos, prejudicando a resistência adesiva e apresentando o pior desempenho no teste de corrosão (HOVSEPIAN *et al.*, 2005). O recobrimento de NbN/CrN produzido pelos três processos de PVD apresentam periodicidade similar (3,2 – 3,8 nm) e espessuras inferiores a 6 μm .

2.5.1 Aderência (Teste de riscamento)

Segundo Jacobsson *et al.* (1992), Kocker *et al.* (1994), Jennett *et al.* (2005) e Sergici (2006), o teste de riscamento é utilizado para determinar a resistência à adesão e modo de falha mecânicos de recobrimentos cerâmicos duros e com espessuras inferiores a 30µm sobre substratos metálicos e cerâmicos a temperatura ambiente (ASTM- C 1624-05).

Os recobrimentos de NbN/CrN estequiométricos apresentam maiores valores de carga crítica de delaminação no teste de riscamento do que os recobrimentos de NbN/CrN sub-estequiométricos (HOVSEPIAN *et al.* 1999). A principal hipótese colocada é que nos recobrimentos sub-estequiométricos ocorre a formação da fase Cr₂N, responsável pelo aumento da tensão interna do recobrimento (chegando a valores 7 vezes maiores que no recobrimento estequiométrico) e fragilização. No trabalho de Hovsepian (2000), é descrito que a limpeza iônica com íons metálicos (Cr) aumenta a carga crítica no teste de riscamento, sendo considerada o fator chave para garantir uma elevada adesão do recobrimento ao substrato.

O arco catódico tem reconhecida resistência adesiva, devido à possibilidade de implantação iônica. Mesmo havendo indícios que as macropartículas estão bem aderidas à matriz do recobrimento (BEMPORAD *et al.* 2004), deve-se levar em consideração possíveis vulnerabilidades devido à presença destas macropartículas. Adicionalmente, na literatura, a resistência adesiva tem sido melhorada pela utilização do Arco catódico (HOVSEPIAN *et al.*, 2000) ou, mais recentemente, pelo processo HiPIMS (REINHARD *et al.*, 2006). Adicionalmente, os maiores valores de carga crítica de delaminação ocorreram nos recobrimentos com elevada orientação preferencial (neste caso, predominância do plano (200)).

Para os recobrimentos multicamadas nanoestruturados, o aumento da dureza tem sido explicado pelo bloqueio do movimento das discordâncias através da interface entre as camadas individuais. As interfaces são consideradas como barreiras energéticas para tal movimento. Esta eficiência está diretamente ligada com a diferença de módulo de cisalhamento em cada camada. A existência de zonas de transição estrutural e a variação na composição química podem levar o

recobrimento, a um aumento na dureza e propriedades tribológicas (HOVSEPIAN e MUNZ, 2002).

No caso do aumento da tenacidade visto em recobrimentos multicamadas (STUEBER *et al.* 2009), este fenômeno está associado à quantidade de interfaces e sua capacidade de alterar a direção de propagação das trincas. Quando a superfície de um recobrimento multicamadas é exposta a um carregamento mecânico levando ao início da trinca, vários efeitos podem agir juntos, a deflexão ou divisão da trinca no contorno de grão dentro da camada individual e/ou na interface entre as camadas individuais. Além disto, pode ocorrer a interação da trinca com a periodicidade dos campos de tensão-deformação através das interfaces das multicamadas nanoestruturadas, como mostrado no trabalho de Mendibide *et al.* (2003) onde, num regime de desgaste à seco, as trincas coesivas são desviadas nas interfaces do recobrimento multicamadas nanoestruturadas de TiN/CrN. Tal fenômeno foi interpretado pelo princípio de diferentes campos de tensões nos quais limitam a propagação da trinca.

Assim, segundo Lloyd e Aldareguia (2004) estruturas multicamadas nanoestruturadas são uma estratégia plausível para alcançar recobrimentos de elevada dureza e tenacidade que são propriedades usualmente difíceis de alcançar em recobrimentos cerâmicos.

2.5.2 Influência da periodicidade na dureza

Não foi encontrado na literatura trabalhos específicos para o recobrimento nanoestruturado de NbN/CrN onde se analisa a influência da periodicidade no comportamento da dureza. Da mesma forma, não foram encontrados trabalhos que analisem a influência da periodicidade na dureza para recobrimentos produzidos pela técnica de arco catódico, onde a questão elementar seria a influência das macropartículas na formação das multicamadas e na dureza. Contudo, quando consideramos recobrimentos multicamadas onde a periodicidade é da ordem de nanômetros, trabalhos pioneiros de crescimento de TiN/VN apontam valores de dureza 2-3 vezes maiores quando comparados com a dureza do TiN e VN separadamente (HELMERSSON *et al.*, 1987). Também, para recobrimentos

policristalinos de TiN/NbN registram-se valores de dureza superiores aos das respectivas monocamadas de TiN e NbN (CHU *et al.*, 1992; CHU; BARNETT, 1995 e SHINN *et al.*, 1992).

Sproul *et al.* (1999), coloca que várias hipóteses têm sido propostas para explicar o aumento da dureza, incluindo não só a barreira para movimentação de discordância nas interfaces coerentes entre as camadas (CHU; BARNETT, 1995), mas também o efeito de Hall Petch (relação empírica que descreve o aumento da dureza com a diminuição do tamanho de grão) (ANDERSON; LI, 1995 e VEPREK, 1999). Além disso, a tensão de coerência entre as camadas tem sido sugerida como um mecanismo que pode contribuir para o aumento da dureza (SHINN; BARNETT, 1994). Mais especificamente, Hultman *et al.* (1999), investigou o sistema de TiN/NbN e concluiu que a deformação plástica e o movimento das discordâncias estão limitados dentro de cada camada durante o teste de riscamento. O efeito foi mais uma vez o endurecimento atribuído ao confinamento das discordâncias dentro das camadas individuais.

2.5.3 Modulação Química

Apesar dos recobrimentos multicamadas nanoestruturadas de CrN/NbN depositados pelo processo de *sputtering* terem sido intensamente investigados nas últimas duas décadas (HOVSEPIAN *et al.*, 1999), a deposição desse tipo de recobrimento pelo processo de arco catódico tem sido pouco estudada. Em particular, pouco, ou nada, foi dito em relação à variação da composição química das camadas mutualmente solúveis (conhecido como Modulação Composicional), as quais são separadas por interfaces difusas (PECCHIO *et al.*, 2003; Ceschini *et al.*, 2008; MARTINI; Ceschini, 2011 e CAMMARATRA, 1996).

Multicamadas de nitretos de NbN e CrN são isoestruturais e mutualmente miscíveis. Assim, a mistura dos componentes pode acontecer durante o processo de deposição, levando a gradientes de composição. O grau de mistura é função das condições da deposição, particularmente em relação à contaminação cruzada (contaminação transversal) entre os cátodos durante o processo de deposição (LLOYD *et al.*, 2005 e ZHOU, 2004).

A contaminação cruzada entre as multicamadas pode ser minimizada utilizando-se “shutters” (barreiras físicas nas laterais dos cátodos - obturadores). No entanto, para aplicações industriais de recobrimentos com elevada espessura ($> 10 \mu\text{m}$), o uso de “shutters” não é recomendado, porque reduz a taxa de deposição do processo PVD (FERRARESE *et al.*, 2008 e WARKENTIN *et al.*, 2007).

Chawla *et al.* (2012) estudaram a tensão advinda das ligações coerentes na interface de recobrimentos multicamadas nanoestruturadas de TiN/AlN, aplicado pelo processo de *sputtering*, utilizando um Modelo de Elementos Finitos (MEF). Os autores consideraram um perfil de tensão abrupto na interface das camadas, assumindo que não houve contaminação de elementos da camada “A” na camada “B” e vice-versa. Foi considerado um parâmetro de rede constante ao longo de uma camada individual, não levando em consideração os gradientes composicionais. Como resultado, obtiveram perfis de tensão coerentes de ondas quadradas e não mencionam qualquer efeito do gradiente composicional nas propriedades do recobrimento.

Yin *et al.* (2014) construíram um MEF supondo uma ligação coerente nas interfaces do recobrimento multicamada de TiN/CrN, para poder prever a formação e propagação de micro trincas abaixo da indentação feita para medição de dureza. Neste modelo, os autores também consideraram uma interface abrupta entre as camadas, assumindo que as interfaces agiriam como campos de tensão e, consequentemente, como barreiras para a propagação das discordâncias (LEHOCZKY, 1978).

Chu *et al.* (1992) e Shinn *et al.* (1992) analisaram a estrutura de recobrimentos policristalinos multicamadas nanoestruturadas de TiN/NbN depositados pelo processo *sputtering* usando um cátodo de titânio e um cátodo de nióbio em posições opostas dentro da câmara de PVD. De acordo com os autores, “qualquer mistura dos elementos de cada camada devido à deposição iônica foi insuficiente para eliminar a modulação composicional e o aumento da dureza associada”. Os autores viram um aumento na dureza quando a periodicidade foi reduzida para abaixo de 14 nm, de acordo com a tendência observada para nitretos epitaxiais (SHINN *et al.*, 1992). Nas periodicidades abaixo de 4,5 nm há uma redução da dureza atribuída a uma queda contínua da modulação composicional.

Para as periodicidades baixas, ambas as camadas apresentaram quase o mesmo parâmetro de rede e nenhuma tensão de coerência seria esperada.

Alguns trabalhos demonstram, por difração dinâmica (picos satélites), que a modulação composicional aumenta com o aumento da periodicidade (MIRKARIM *et al.*, 1994). Além disso, Chu *et al.* (1995), propuseram um modelo para movimento das discordâncias considerando uma forma arbitrária de modulação composicional (modulação serrilhada) na interface e dentro das camadas, conforme mostrado na figura 20.

Figura 20 – Representação esquemática da modulação composicional usada nos cálculos/modelo da movimentação das discordâncias.

Fonte: Chu *et al.* (1995).

A modulação “a” da figura 20 é uma representação trapezoidal para altas periodicidades. Já a modulação “b” da figura 20 é uma representação tipo serrote para periodicidades pequenas. Λ - Periodicidade; x – espessura da camada; w –

espessura da interface; l – espessura da camada; C – composição da camada 1 e 2; G – módulo de cisalhamento da camada 1 e 2.

Segundo Chu *et al.* (1995), nos recobrimentos multicamadas nanoestruturados, a forma exata do perfil e amplitude da modulação química é dada pela periodicidade, pela espessura relativa das camadas e pela espessura da interface e estas características podem influenciar na dureza do recobrimento.

De acordo com Lloyd (2005), a figura 21 apresenta a forma da modulação composicional para materiais completamente miscíveis (TiN e NbN). Este modelo assume que um gradiente de composição linear existe na interface, apresentando um perfil de composição trapezoidal. Assume-se que a interface tem uma espessura (w) e o modelo considera que em nenhum ponto existe TiN e NbN puros devido a contaminação cruzada entre os cátodos durante a deposição do recobrimento de TiN/NbN. Para simular a amplitude (A) é considerado um valor máximo de 95% da camada pura de TiN e de NbN.

Figura 21 – Diagrama esquemático definindo os parâmetros usados para descrever a modulação química.

Fonte: Lloyd (2005).

A figura 21 apresenta a modulação química com periodicidade (Λ), espessura da interface (w), espessura relativa de cada camada (l_{NbN}/Λ e l_{TiN}/Λ), amplitude da composição química (A) e composição química ao longo da espessura do recobrimento é dada pela fração atômica de cada elemento (C_{TiN} e C_{NbN}).

A Espectroscopia de Emissão Ótica de Descarga Luminescente (GDOES) e a Espectroscopia de Emissão Atômica (AES) têm sido usadas para a quantificação da modulação composicional. Entretanto, estas técnicas não têm a precisão necessária para detectar gradientes composicionais em recobrimentos multicamadas nanoestruturadas, ou seja, variações composicionais menores que 2 nm não aparecem no GDOES, nem no AES (ROTHER; JEHN, 1993). Zho *et al.* (2004) analisaram o efeito do processo de deposição considerando 3 eixos de rotação (ver figura 18) na modulação composicional do recobrimento de TiAlN/VN depositado por *sputtering*. Os autores observaram uma mistura composicional significativa entre as camadas na periodicidade de ~3 nm, determinada pela análise de EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy). A técnica EELS é capaz de revelar o perfil da composição química através de camadas nanoestruturadas (CAWLEY *et al.*, 1996 e MEIDIA *et al.*, 2002).

3 OBJETIVOS DO ESTUDO

O presente estudo tem por objetivos:

- Produzir um recobrimento multicamadas nanoestruturado com espessura na ordem de 30 μm depositada pelo processo de PVD com a técnica de arco catódico com diferentes periodicidades (4 nm, 7,5 nm, 10 nm e 20 nm);
- Quantificar e avaliar a influência das macropartículas (intrínsecas da técnica de posição por Arco Catódico) na microestrutura e rugosidade do recobrimento, assim como a microestrutura do recobrimento multicamadas e a homogeneidade de periodicidades ao longo dos 30 μm de espessura do recobrimento;
- Avaliar diferentes técnicas na medição da periodicidade de recobrimentos multicamadas;
- Qualificar a influência de diferentes periodicidades em recobrimentos multicamadas de NbN/CrN na dureza e resistência ao teste de riscamento;
- Determinar eventual epitaxia e o caráter das interfaces entre camadas de NbN e CrN;
- Compreender a evolução do perfil composicional ao longo de diferentes periodicidades no recobrimento de NbN/CrN utilizando a técnicas de EELS;
- Quantificar a variação de composição química gerando um modelo qualitativo de tensões residuais que permita interpretar as variações observadas de dureza com as diferentes periodicidades.

4 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS (EQUIPAMENTOS, MATERIAIS E MÉTODOS).

4.1 DESCRIÇÃO DO SISTEMA DE DEPOSIÇÃO PVD

Os recobrimentos foram produzidos no equipamento industrial da empresa *Hauzer Techno Coating Europe B.V.* modelo FLC750, figura 22.

Este equipamento tem as dimensões de 2,0 m (diâmetro da base) x 1,5 m (altura). O vácuo, que é produzido por 1 bomba turbomolecular com capacidade total de 4000l/s, pode chegar a 10^{-4} Pa. A pressão total é medida dentro de $\pm 10^{-5}$ Pa usando um manômetro (*Viscosity Pressure Gauge*) da marca *Leybold Viscovac VM212*.

Figura 22 – Imagem do equipamento HTC-750 com sua câmara de revestimento e os principais periféricos.

Fonte: *Hauzer Techno Coating Europe*.

A figura 23 mostra a seção transversal esquemática do equipamento. A câmara compreende três cátodos retangulares ($20 \times 200 \times 600 \text{ mm}^3$), cada um capaz de funcionar independente e tendo uma fonte de alimentação dedicada com corrente de aproximadamente 150 A.

Figura 23 – Diagrama esquemático de HTC-750, em corte transversal detalhando a posição dos cátodos.

Fonte: O Autor.

Para produzir as multicamadas de NbN/CrN foram utilizados dois cátodos de cromo e um cátodo de nióbio, todos com pureza mínima de 99,9%. Os cátodos foram dispostos conforme ilustrado na figura 23. Todos os cátodos foram alimentados por fontes dc com correntes entre 50 a 250 A e com uma potência máxima de 120 W/cm^2 , consoante à taxa de deposição pretendida.

As amostras foram fixadas em suportes apoiados sobre a mesa giratória e sujeitas a um sistema de rotação dupla, ou seja, a mesa gira e o suporte das amostras gira graças a uma relação de engrenagens de 1:6. A taxa de deposição foi de $3,3 \text{ }\mu\text{m/h}$.

4.1.1 Preparação dos substratos para deposição do recobrimento

O processo de preparação dos substratos ocorreu da seguinte maneira:

- Utilizaram-se dois tipos de substrato: (i) aço inox (AISI 440B) temperado, revenido e nitretado, ii) silício monocristalino (111) do tipo-p;
- A fita de aço foi cortada em tamanhos de 4 mm x 100 mm; o substrato de silício foi cortado em tamanhos padrões de 9 mm x 15 mm. Antes de serem

postos na câmara de deposição, ambos os substratos foram limpos quimicamente utilizando-se ultrassom com acetona ($(\text{CH}_3(\text{CO})\text{CH}_3)$) durante 10 minutos e em seguida secos com jato de nitrogênio (N_2);

- Posteriormente as fitas de aço receberam um acabamento superficial de lixamento por lixa diamantada e escovamento por escova abrasiva sendo que a rugosidade foi mantida abaixo de R_z 0,5 μm ;
- Para finalizar, antes da aplicação do recobrimento as amostras foram limpas com Renoclean® 237 para remoção de resíduos orgânicos e inorgânicos. Posteriormente, foram enxaguados em água destilada e deionizada a 50 °C e, logo em seguida, expostos a um jato de nitrogênio para remoção de eventuais sujidades.

4.1.2 Estratégia de deposição dos recobrimentos multicamadas

A estrutura do recobrimento de NbN (SALAGEAN *et al.*, 1996 e WONG *et al.* 1993), e do recobrimento de CrN (KASHIWAGI *et al.*, 1986; SUE *et al.*, 1994 e WANG; OKI 1990) dependem fortemente da pressão parcial de nitrogênio, da diferença de potencial aplicada ao substrato (BIAS) e da pressão total de deposição. Nitretos de metais de transição podem apresentar formas alotrópicas com diferentes estequiometrias. Por exemplo, compostos formados por Nb e N podem apresentar as seguintes composições químicas e estruturas cristalinas: β -Nb₂N (hexagonal), γ -Nb₄N₃ (tetragonal), δ -NbN (cúbico de face centrada), δ' -NbN (hexagonal), ϵ -NbN (hexagonal), η -NbN (hexagonal), e α -Nb(N), além da solução sólida formada por Nb metálico contendo N em solução (CANSEVER, 2007). Adicionalmente, os compostos formados por Cr e N podem se apresentar como: CrN (cúbico de face centrada) e Cr₂N (hexagonal) (FRIEDRICH *et al.*, 1997).

Para o estudo do efeito de diferentes periodicidades nas propriedades físicas e químicas do recobrimento, foram produzidos recobrimentos de NbN/CrN com periodicidades de 4 nm, 7 nm, 10 nm e 20 nm. A periodicidade de 4 nm foi definida pela extensa literatura para recobrimentos de NbN/CrN depositados por *Sputtering*

(ver tabela 1) e como descrito por Cameron *et al.* (2001). Esses estudos mostraram que para periodicidades abaixo de 2 nm não há mais discernimento das camadas de NbN e CrN, devido à mistura dos íons de cada elemento (contaminação cruzada). Adicionalmente, Holleck *et al.* (1995) apresentam conclusão similar para outros recobrimentos multicamadas depositados por *sputtering*, e como abordado por Stueber *et al.* (2009) e Sproul e Yashar (1999), os valores mais elevados de dureza nos recobrimentos multicamadas são alcançados quando a periodicidade está na faixa de 4 a 7 nm. Ou seja, periodicidades menores que 4 nm não resultam em aumento de dureza. Por essa razão optou-se por uma periodicidade mínima de 4 nm.

De acordo com Lao (2005), para elevadas periodicidades (> 23 nm), multicamadas de TiC e SiC foram compostas por fases distintas dos elementos constituintes da multicamada, não mais predominando um parâmetro de rede intermediário. A mesma correlação se aplica para as camadas de CrN e NbN do recobrimento deste estudo. Em paralelo, Sproul (1999) descreve que a tensão de cisalhamento, gerada pela diferença do módulo de elasticidade dos materiais constituintes de cada camada tem o mesmo valor para periodicidades maiores que 20 nm. Na mesma linha, Koehler (1973) menciona que cada camada deve ser fina o suficiente para dificultar a movimentação das discordâncias dentro de cada camada.

Na periodicidade máxima de 20 nm, definida neste trabalho, os picos referentes às fases de CrN e NbN começam a se diferenciar no difratograma de Raios-X. Por este motivo, esta foi a maior periodicidade estudada.

Deste modo, estabeleceram-se os limites máximo e mínimo de periodicidade dos recobrimentos aqui estudados.

As periodicidades de 7,5 e 10 nm foram definidas de maneira a termos periodicidades intermediárias entre 4 e 20 nm.

A configuração de múltiplos cátodos, neste caso, dois cátodos de Cr e um cátodo de Nb, permite certo grau de flexibilidade na seleção de qual íon metálico (Nb ou Cr) será utilizado para a limpeza iônica. Ambos os metais são conhecidos por gerarem íons metálicos altamente energizados (BROWN *et al.*, 1988) e excelente adesão com baixa quantidade de macropartículas na superfície tratada e na construção da camada de adesão (MUNZ *et al.*, 1997 e CREASEY *et al.*, 1997).

A literatura relacionada a NbN/CrN utiliza camada de adesão de “Cromo metálico + CrN”, conforme os artigos publicados por Hovsepian *et al.* (1999, 2000, 2001, 2002, 2003, 2007). Em paralelo, ressalta-se que quando a camada de adesão é de “Cr + CrN”, o recobrimento de NbN/CrN apresenta uma carga de delaminação duas vezes maior se comparada com a utilização do “Nb + CrN” (carga de delaminação entre 25 e 50 N para o primeiro e 25N para o segundo) (HOVSEPIAN, *et al.*, 2000).

Porém, quando somente o Cr metálico foi utilizado, o recobrimento de NbN/CrN apresentou carga de delaminação duas vezes maior que quando utilizado camada de adesão de “Cr + CrN” (carga de delaminação da ordem de 80 a 100N, dependendo da periodicidade do recobrimento) (ARAUJO *et al.*, 2015). Portanto, a camada de adesão no recobrimento de NbN/CrN explorado neste trabalho foi de cromo metálico. Adicionalmente, se considerarmos recobrimentos tribológicos para aplicações industriais, como em anéis de pistão, a estratégia de utilizar apenas a camada de Cr metálico é consolidada desde as primeiras utilizações de recobrimentos produzidos por PVD para esta aplicação (FRIEDRICH *et al.*, 1997 e ARAUJO; MARQUES, 2012), somadas a várias patentes na área feitas pelos principais fabricantes de anel de pistão (ARAUJO, 2008; ARAUJO *et al.*, 2007; SARABANDA *et al.*, 2005, NARUSE e MIYAZAKI, 1995 e KOMURO *et al.*, 1994).

A distância do cátodo à mesa foi mantida fixa e foi baseada em experimentos já realizados neste equipamento e na revisão bibliográfica a partir dos estudos de Cahn (1963), Bemporad *et al.* (2004) e Hovsepian *et al.* (2005). Desta maneira, fixou-se esta distância em 150 mm, uma vez que o trabalho se tornaria extremamente extenso se esta variável fosse incluída na análise.

Como resultado das considerações acima, a série de amostras de NbN/CrN foi produzida com periodicidades de 4 a 20 nm (cerca de 20 nm, 10 nm, 7,5 nm e 4 nm). A espessura total dos recobrimentos multicamadas foi de, aproximadamente, 30 μm . Adicionalmente, foram produzidas amostras, nas quatro periodicidades, com espessura total de 6 μm para análise de difração de raios-X (motivação para redução da espessura é descrita no tópico 6.3.2).

4.1.3 Parâmetros de processo

O processo de deposição consistiu em três etapas:

I_ Previamente a todas as deposições realizou uma limpeza iônica com íons de cromo de modo a limpar a superfície de possíveis óxidos e impurezas acumuladas. Foi utilizado um bias de -1000 V por 15 minutos; uma vez que a literatura reporta bons resultados quando se faz uma limpeza iônica, conforme mencionado no tópico 2.4.2;

II_ Uma camada de cromo metálico com espessura de 0,5 a 1 μm foi depositada, de maneira a aumentar a adesão por prover uma transição e gradiente de dureza e de tensão entre o material base e o recobrimento multicamada. A camada de cromo foi depositada selecionando-se uma pressão inferior a 1×10^{-3} mbar e utilizando o argônio como gás de trabalho. O bias empregado nesta etapa foi de -75 V (ARAUJO *et al.*, 2007 e SARABANDA *et al.*, 2005), de forma a garantir uma estrutura densa (ver tópico 2.1.2);

III_ A deposição do recobrimento de multicamadas foi realizada com operação simultânea de todos os três cátodos. No caso do recobrimento NbN/CrN, foram usados dois pares de cátodos opostos de cromo e um cátodo de nióbio em torno da mesa de dupla rotação (ver tópico 4.1.1). A periodicidade das multicamadas foi controlada durante a deposição, modificando-se a velocidade de rotação da mesa. Durante todo o processo de deposição a pressão total foi mantida a $3,4 \times 10^{-2}$ mbar (BEMPORAD, 2004; ARAUJO, 2009 e ARAUJO *et al.*, 2007) sendo o fluxo de nitrogênio fixado em 15 sccm o que possibilitou um plasma estável. A razão dos gases de Argônio e Nitrogênio, em volume, foi mantida em 0,15 (SEKIYA *et al.*, 2010 e TAKUMA *et al.*, 2007). A admissão de gases (Ar e N₂) na câmara durante o processo foi controlado por dois controladores de fluxo (Mass Flow Controller, modelo 247C). A pressão da câmara foi monitorada por meio de dois medidores de pressão, um do tipo Pirani (modelo TPR 250) para baixo vácuo e outro do tipo cátodo frio (modelo IKR 250) para alto vácuo. A voltagem do bias e a temperatura do substrato foram, -15 V e 450 °C, respectivamente (NARUSE *et al.*, 1995 e SARABANDA *et al.*, 2005). A corrente aplicada nos cátodos de nióbio (80 A) e de cromo (60 A) (BEMPORAD *et al.*, 2004) foi balanceada de maneira a termos uma razão de espessura das camadas de NbN/CrN ao redor de 0,8.

5 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO E ANÁLISE

Este capítulo descreve as técnicas utilizadas para investigar o efeito da variação da periodicidade na estrutura, na composição química, nas fases presentes e nas ligações/interfaces entre as subcamadas dos recobrimentos de NbN/CrN produzidos por arco catódico.

5.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA - MEV (EDS, WDS) E MICROSCOPIA ÓTICA

O microscópio eletrônico de varredura utilizado neste trabalho foi o modelo Quanta 600 FEI com capacidade de análise em ambiente de alto e baixo vácuo. A esta técnica está associada a espectroscopia por dispersão de energia de Raios-X (EDS - *Energy Dispersive System*), que permite uma análise semi-quantitativa dos elementos químicos na superfície dos materiais e a técnica de espectrometria por dispersão de comprimento de onda (WDS - *Wave Dispersive System*) para análise complementar de elementos leves (CHANDLER, 1977; REED, 1993 e SCOTT *et al.*, 1995).

Como no microscópio eletrônico a radiação incidente é um feixe de elétrons, há a possibilidade de obter diversas radiações emitidas pela amostra analisada. Neste trabalho, três técnicas de análises foram exploradas: i_ elétrons secundários, para formação de imagens morfológicas; ii_ elétrons retroespalhados, para imagens de composição e topografia e iii_ raios-x, que foram usados para análise química elementar.

A microscopia eletrônica de varredura permite obter imagens numa ampla gama de ampliações (desde 10x até 600.000x), com uma profundidade de campo de até 30 μm (REIMER, 1998).

O microscópio eletrônico de varredura foi utilizado para medição da espessura total do recobrimento, análise qualitativa do crescimento colunar e avaliação quantitativa da composição química do recobrimento NbN/CrN para todas as periodicidades avaliadas neste estudo. Adicionalmente, o microscópio de varredura FEG FEI Inspect F50 com sinal de elétrons retroespalhados captado pelo

detector vCD (low voltage high contrast detector) foi utilizado para análise de macropartículas e da superfície do recobrimento.

Para análise das macroparículas em relação à quantidade, distribuição e fator de forma foi utilizado o microscópio ótico GX 51 Olympus com capacidade de ampliação de 2500X e o software AQUINTO seguindo a normalização ASTM E45.

5.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO

A microestrutura do recobrimento multicamadas, sua periodicidade, homogeneidade de periodicidades ao longo da espessura e presença de macropartículas foi examinada por MET.

As fases presentes nas camadas individuais foram identificadas por SAED (Selected Area Electron Diffraction), por comparação com padrões de reticulados cristalinos conhecidos. Foi feito SAED numa área de aproximadamente 50 nm x 50 nm, com o intuito de verificar a epitaxia existente entre as camadas alternadas de NbN e CrN, inferindo-se por meio dessa técnica o caráter da interface entre as camadas (CHERNS, 1988).

A composição química das camadas individuais e a modulação química existente foram analisadas utilizando a técnica EELS ((Electron Energy Loss Spectroscopy) – ver tópico 5.2.2).

Detalhes sobre a microscopia de transmissão e as técnicas associadas podem ser encontradas nos livros de Williams (1996), Reimer (1984) e Hirsch (1965).

Neste trabalho foram utilizados dois equipamentos:

- Modelo JEOL 3010 de alta resolução (300 KeV) com filtro de imagem Gatan. O poder de resolução deste microscópio é de 0,17 nm (ponto a ponto de resolução). As micrografias foram gravadas usando o software SOPHIA 2048B (2k x 2k pixel) da câmera CCD. Este microscópio está localizado no Instituto de Pesquisas de Física Técnica e Ciência dos Materiais (MFA), da Academia Húngara de Ciências, Budapeste – Hungria;
- Modelo JEOL JEM 2100F localizado no Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais CNPEM operando a uma voltagem de aceleração de 200 keV. O microscópio foi operado tanto em modo (MET) como em modo

de varredura (SMET). O modo MET foi usado principalmente para análise de imagens e difração enquanto o modo SMET (sonda SMET 0,7 nm - 150 pA) foi adotado para aquisição de imagens e, juntamente com a técnica de EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy), para realizar a caracterização química dos elementos (STOBBS, 1992) constituintes das camadas nanométricas do recobrimento de NbN/CrN. As imagens foram gravadas usando o software ES500W (2k x 2k pixel) da câmera CCD e no caso do EELS a camera Gatan Tridiem 863.

5.2.1 Preparação da Amostra

As amostras para MET foram preparadas por FIB (Focus Ion Beam) utilizando um microscópio FEI Helios 660. Este corte proporcionou análise ao longo de toda a espessura dos recobrimentos (até 30 μm) de NbN/CrN.

A preparação de amostras para análise de MET é um procedimento complexo. Amostras para microscopia eletrônica de transmissão de alta qualidade devem ter uma espessura comparável com o livre caminho médio dos elétrons que atravessam as amostras (fator determinante para análise de EELS). A preparação de amostras para MET é específica para o material em análise e para a informação que se deseja obter a partir da amostra. O método de preparação da seção transversal padrão aplicado neste trabalho é descrito de forma simplificada por meio das seguintes etapas:

- Corte de pequenos pedaços da amostra por serra de diamante;
- Incorporação em um suporte fixador de titânio;
- Desbaste e polimento mecânico;
- Corte FIB de uma região da amostra com íons de gálio para retirada de uma seção transversal (~ 30 keV);
- O passo final foi realizado acelerando os íons de gálio com menor energia 10, 5 e 1 keV respectivamente, a fim de diminuir os danos na superfície da amostra e possível amorfização.

5.2.2 EELS

EELS (do inglês, Energy Electron Loss Spectroscopy) é uma técnica que permite a análise da distribuição de energia dos elétrons que atravessam a amostra, produto da interação do feixe incidente com a estrutura interna do material (MILLS, 2007 e WILLIAMS *et al.*, 2009). Após atravessar a amostra, alguns elétrons sofrem “espalhamento” inelástico, o que significa que eles perdem energia e têm seus caminhos desviados conforme estas perdas. Esses eventos de perda de energia trazem informação sobre a composição química da amostra, estrutura atômica e eletrônica dos átomos, fornecendo detalhes como, o tipo de elemento do material, o estado de valência deste, espessura da amostra, entre outros. A quantidade de perda de energia pode ser medida por intermédio de um espectrômetro de elétrons e interpretada em termos do que causou a correspondente perda de energia. As ionizações das camadas internas dos átomos são particularmente úteis para a detecção dos componentes elementares de um material. Por exemplo, um número maior do que o ruído de fundo (background) de elétrons atravessando o material aparece no espectro com uma perda de 205 eV (elétron-volts, unidade de energia), ou seja, a energia inicial do feixe menos os 205 eV. Esta é a quantidade de energia necessária para remover um elétron das camadas internas de um átomo de nióbio. Isto pode ser tomado como evidência de que há uma quantidade significativa de nióbio na parte do material que está sendo atingida pelo feixe de elétrons. Além disso, a forma do pico da perda também indica qual camada de ionização (K, L, M, N, etc) está envolvida nesta perda. No caso do nióbio fica evidente que é a camada M conforme exemplificado na figura 24.

Figura 24 – (a) Espectro de EELS mostrando os correspondentes picos de perda para a camada M do nióbio. (b) com o ruído de fundo (background) removido.

Fonte: O Autor.

Para análise da perda de energia utiliza-se um prisma magnético que quando combinado com diferentes filtros, além de um detector ou uma câmera CCD, formará um espectro ponto a ponto. Ainda utilizando este princípio, é possível selecionar elétrons com perdas de energia específicas para visualizar a distribuição de um único elemento de interesse na amostra, formando uma imagem na câmera CCD [mapeamento elementar por EFTEM (Microscopia eletrônica de transmissão de energia filtrada) (EGERTON, 1996 e 2009)]. A resolução do EFTEM depende de um grande número de fatores como a voltagem de aceleração, espalhamento das

colisões inelásticas (“delocalisation of inelastic scattering”), aberrações esféricas das lentes objetivas, a área de corte da energia selecionada, ruído estatístico e instabilidade dos instrumentos (EGERTON, 1996 e KRIVANEK *et al.*, 1995). Também é possível obter uma imagem espectral de uma região da amostra, ou seja, em cada ponto da imagem é obtido o espectro correspondente. Processando a imagem espectral é possível obter todas as informações para imagem contidas no espectro dos pontos, ou seja, distribuição composicional, estado de valência, etc.

Neste trabalho a análise de EELS foi aplicada para medir a modulação química ao longo da espessura do recobrimento de NbN/CrN com diferentes periodicidades. A distribuição de composição química foi obtida utilizando sondas de 0,2 e 0,7 nm com um livre caminho médio total inelástico (“total inelastic mean free path”) t/λ inferior a 0,5 (tipicamente entre 0,2 e 0,4), onde t é a espessura da amostra e λ é o livre caminho médio para espalhamento inelástico do elétron. Com isto, o efeito do alargamento do tamanho da sonda pode ser ignorado neste trabalho (CROZIER, 1995). A linha de varredura do feixe de elétrons é paralela à direção de crescimento do recobrimento com comprimento de varredura de 25 nm a 50 nm (25 nm para a menor periodicidade até 50 nm para a maior periodicidade).

Para evitar um desvio espacial durante a aquisição de imagem dos espectros, uma imagem de referência foi definida para correção a cada 4 segundos (tempo de interação do feixe com a amostra de 0,5 s e 2 s para as sondas de 0,7 e 0,2 nm, respectivamente).

Imagens de espectroscopia foram obtidas para todas as amostras avaliadas neste trabalho e a quantificação da composição química foi feita utilizando a energia de referência Nb-M (205 eV) e Cr-L (575 eV). Como a quantificação por EELS usando as bandas L e M é de difícil análise devido à forma dos picos envolvidos em consequência da grande quantidade de elétrons nestas bandas (SCHORSCH, 1995), os resultados de WDS feitos nas respectivas amostras foram utilizados para obter o fator k (relação entre duas intensidades) correto (HOFER *et al.*, 1996). A análise por WDS indicou que estes recobrimentos são estequiométricos, por apresentarem a seguinte composição química: Nb = 20 at% (± 1.0), Cr = 29 at% (± 1.0) e N = 50 at% (± 1.0) para todas as periodicidades estudadas. O nitrogênio medido por EELS apresenta aproximadamente a mesma concentração (50 at%),

com uma variação de $\pm 2\%$ através das camadas de NbN e CrN. Com isto, a composição do cromo e do nióbio foram normalizadas para 100% na análise química por EELS, uma vez que o nitrogênio não se altera de uma camada para a outra.

5.3 DIFRAÇÃO de RAIOS-X (FASES, DIFRAÇÃO DINÂMICA)

Os difratogramas dos recobrimentos multicamadas de NbN/CrN foram gerados no difratômetro Multiflex Rigaku, localizado no IPEN, e no difratômetro JEOL, modelo JDX-11, localizado na Centro de Pesquisa da MAHLE, em Jundiaí. Em ambos os equipamentos foi utilizada a configuração Bragg-Brentano θ - 2θ , com radiação de cobre ($K\alpha \rightarrow 1.5418 \text{ \AA}$), e ângulo 2θ variando de 20° a 120° com um intervalo de $0.02^\circ/\text{segundo}$ e 2 segundos de tempo de integração por ponto. A difração de raios-x de baixo ângulo também foi explorada para a determinação da espessura e homogeneidade de repetição das multicamadas. Neste caso, selecionou-se um ângulo 2θ máximo de 10° .

Para análise qualitativa de fases (identificação dos picos de difração) o programa utilizado foi o HighScore baseado nos dados JCPDS-ICDD[®] (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

Através dos difratogramas obtidos por estes equipamentos, determinaram-se as distâncias interplanares e associou-se a cada pico de difração a respectiva intensidade e índice de Miller (CULLITY, 1978; GIACOVAZZO, 1992 e JENKINS; SNYDER, 1996).

Além de realizar a análise de materiais volumétricos, esta técnica também permite caracterizar multicamadas. O conceito de recobrimentos multicamadas é baseado numa estrutura periódica (por exemplo, NbN-CrN-NbN-CrN). Esta modulação pode ser determinada pela posição dos picos de difração em que a distância entre as periodicidades se repetem. Aplicando-se a Lei de Bragg aos picos correspondentes às multicamadas (difração dinâmica) é possível obter a medida da periodicidade ao invés da distância entre os planos atômicos (TAVARES *et al.*, 1998). A difração de Raios-X a baixos ângulos não detecta a cristalinidade dentro de cada camada, enquanto em alto ângulo a difração é o resultado de interferências

construtivas entre o feixe de raios-X incidente e a estrutura cristalina das camadas (BOWEN *et al.*, 1975 e JENKINS, 1996).

Em princípio, a difração em baixos ângulos está diretamente relacionada à modulação da composição química. Os picos observados no difratograma ocorrem nas posições 2Θ dadas pela equação modificada da Lei de Bragg: $\sin^2\Theta = (m\lambda/2\Lambda)^2$, onde m é a ordem de reflexões, λ é o comprimento de onda do feixe de Raios-X, e Λ é a periodicidade. Esta equação representa as reflexões de Raios-X dentro do recobrimento multicamadas (PARRAT, 1954). Contudo, para determinar, quantitativamente, a espessura individual das camadas ou outro parâmetro relacionado à espessura da interface ou à rugosidade interfacial, padrões de simulação devem ser feitos. Não foi o caso neste trabalho.

5.3.1 Cálculo da periodicidade pela posição dos picos satélites (Difração dinâmica)

Quando um cristal está alinhado de modo a se satisfazer a Lei de Bragg, a radiação difratada numa determinada parte do cristal pode estar sujeita a difrações subsequentes em outras partes do mesmo cristal, ocorrendo um fenômeno de interferência. A esta difração múltipla que possibilita a interferência entre os feixes difratados em diferentes partes da amostra é dado o nome de “difração dinâmica”. Este tipo de difração é relevante em recobrimentos multicamadas nanoestruturados onde a interferência construtiva é fomentada pela periodicidade constante por todo o recobrimento.

Nas multicamadas, se a espessura de cada camada (do elemento A e do elemento B) do sistema for elevada, haverá dois picos de difração separados, para uma dada família de planos $\{hkl\}$. Se o número de camadas de cada componente for baixo, o difratograma irá mostrar apenas um pico correspondente a este $\{hkl\}$, localizado numa posição intermediária entre os picos $\{hkl\}$ de cada componente. A posição deste pico isolado é traduzida pela distância média entre planos atômicos na bicamada, correspondendo a um valor intermediário das distâncias entre planos atômicos de cada elemento que a compõe. Como indicado no item 2.5, o difratograma da intensidade total de difração obtido numa multicamada constituída

por dois materiais A/B, possuindo distâncias interplanares d_A e d_B semelhantes, é caracterizado por um pico central e, na sua vizinhança, por um conjunto de picos satélites com intensidades sucessivamente decrescentes.

O formalismo descrito por Segmüller (SEGMÜLLER *et al.*, 1973), que aplica a teoria cinemática de espalhamento, permite o cálculo da periodicidade das camadas e da distância interplanar média para os recobrimentos com periodicidades menores que 10 nm (onde a periodicidade é pequena o suficiente para gerar um pico hkl intermediário entre a posição angular dos picos do NbN e CrN).

A eq. (1) identifica a posição do pico central de Bragg associado à multicamada.

$$2\bar{d} \sin \theta = n\lambda \quad (1)$$

A posição do pico central é traduzida pela distância média entre planos atômicos na bicamada ($\bar{d}$), correspondendo à média ponderada entre as distâncias entre planos atômicos de cada elemento que a compõe (N é o número de planos e d é o espaçamento atômico) como pode ser visto pela eq. (2):

$$\bar{d} = \frac{N_{NbN}d_{NbN} + N_{CrN}d_{CrN}}{N_{NbN} + N_{CrN}} \quad (2)$$

A determinação da periodicidade é obtida pela eq. (3) (FULLERTON *et al.*, 1992), usando a posição angular dos picos satélites de mesma ordem. Os números inteiros m e n representam a ordem dos picos satélites escolhidos para o cálculo da periodicidade e Λ é a periodicidade.

$$\Lambda_{st} = \frac{|m-n|\lambda}{2|\sin(sa_m) - \sin(sa_n)|} \quad (3)$$

O programa SLERFWIN foi utilizado para calcular os padrões de Raios-X e compará-los com os difratogramas obtidos experimentalmente. O procedimento consiste em calcular a intensidade difratada, resolvendo numericamente as

equações que descrevem os difratogramas, seguido por uma comparação com o difratograma experimental (GLADYSZEWSKI, 1991 e TAVARES, 2002).

A teoria da difração dinâmica e a sua contribuição para análise de estruturas multicamadas nanoestruturadas é descrita e discutida em maiores detalhes nos trabalhos de Tavares ((1997 (Cap 2) e 2002 (Cap. 2)).

5.4 TESTE DE RISCAMENTO

O objetivo do teste de riscamento é a geração de um risco controlado na superfície do recobrimento de modo que seja possível quantificar:

- A resistência ao riscamento;
- As propriedades adesivas e coesivas do recobrimento e do sistema recobrimento/substrato.

No teste de riscamento uma ponta de diamante de geometria definida é movimentada sobre uma superfície plana de uma amostra com o recobrimento cerâmico a uma velocidade constante e sob aplicação de uma força normal definida (constante ou progressivamente aumentada) numa distância definida.

Durante o teste de riscamento, sensores no equipamento medem a emissão acústica, a profundidade de penetração do indentador, a força normal e força tangencial (figura 25). O nível de força normal que causa um tipo de dano específico ao recobrimento é definido como Carga crítica de delaminação. A menor força em que a primeira falha é observada é chamada de Lc1 – primeira carga crítica, a segunda maior força em que a segunda falha é detectada é chamada Lc2 – segunda carga crítica. Quando o recobrimento se destaca do substrato a falha é dita adesiva, quando o recobrimento se quebra sem atingir o substrato a falha é dita coesiva. As cargas críticas de falha (trincas e delaminação) são detectadas por meio de observação do risco em microscópio ótico, dados de emissão acústica, dados de profundidade de penetração e dados de força tangencial. Além destes parâmetros, é possível estimar um coeficiente de atrito aparente entre o indentador e o sistema substrato/filme pela relação entre a força normal e a força tangencial.

Figura 25 – Diagrama esquemático mostrando funcionamento do teste de riscamento com os principais sensores e variáveis de processo.

A figura 26 exemplifica o gráfico gerado pelo teste de riscamento e os valores medidos durante o teste.

Figura 26 – Exemplo de como os valores e gráficos são apresentados no equipamento de riscamento.

Fonte: Software CSM - Xpert Scratch (s.d.).

Este método de teste não mede a resistência à adesão fundamental da ligação entre o recobrimento e o substrato. Ao invés disso, o método de teste fornece uma medida de engenharia de resistência à adesão prática de um sistema recobrimento-substrato (carga em que o filme se separa do substrato ou é fraturado), que depende de interações complexas dos parâmetros de teste (como as propriedades da ponta e geometria do indentador, taxa de carregamento da força normal, taxa de deslocamento) e das características do recobrimento/substrato (dureza, resistência à fratura, módulo de elasticidade, mecanismos de falha, microestrutura, rugosidade superficial, espessura do recobrimento) (ASTM C 1624-05, JACOBSSON *et al.*, 1992 e JENNETT *et al.*, 2005).

Pelo tipo de falha gerada no recobrimento é possível caracterizá-la e correlacioná-la como uma falha coesiva ou falha adesiva (BURNETT; RICKERBY, 1987 e 1988).

5.4.1 Equipamento Utilizado

O equipamento utilizado para os testes de riscamento é do fabricante suíço CSM, modelo *REVETEST Xpress* (figura 27). Este modelo possui faixa de aplicação de força normal de 1 N a 200 N, sensor de emissão acústica e sensor de profundidade.

Figura 27 – Foto ilustrativa do equipamento CSM, modelo REVETEST Xpress.

Fonte: CSM (s.d.).

5.4.2 Parâmetros de Teste

Os testes de riscamento deste trabalho foram feitos utilizando-se os parâmetros descritos na tabela 3.

Tabela 3 – Parâmetros do Teste de Riscamento.

Parâmetros de teste - Teste de Riscamento	
Indentador Cônico de diamante com ângulo de 120° - Raio da Ponta	100 µm
Taxa de deslocamento	4 mm/min
Taxa de Carregamento	180 N/min

Fonte: O Autor.

Para ranqueamento e comparação de diferentes sistemas recobrimento-substrato é necessário que eles sejam testados sob condições idênticas, para uniformizar a influência dos parâmetros de teste nos resultados.

Outros pontos que devem ser levados em consideração são a utilização de substratos similares (mesmo módulo de elasticidade e mesma ordem de grandeza de dureza) e espessuras dos recobrimentos similares.

Para materiais de substrato de Módulo de Elasticidade similares, a dureza tem grande influência na carga crítica de delaminação do recobrimento. Quanto maior a dureza do material do substrato, maior a carga para delaminação do recobrimento.

Para os testes de riscamento deste trabalho foi tomado o cuidado de se fazer comparações entre recobrimentos de espessuras e substratos similares, evitando-se assim possível influência de outros fatores que não o sistema recobrimento/substrato estudado.

5.5 MEDIÇÃO DE DUREZA

A indentação instrumentada é um teste para avaliação de propriedades mecânicas de materiais, similar a um teste de dureza por deformação. Contudo, a força aplicada ao material e a profundidade são dinamicamente medidas durante todo o ciclo carregamento-descarregamento.

Por este procedimento, propriedades dos materiais, tais como módulo de elasticidade e dureza podem ser determinados. Todos esses valores podem ser calculados sem a necessidade de medir por meios óticos a profundidade e o diâmetro da indentação (ISO 14577, 2002).

A dureza instrumentada e o módulo de elasticidade são calculados através do uso de equações e valores obtidos da curva força-deslocamento resultante, figura 28.

Figura 28 – Gráfico de força aplicada x Profundidade de penetração.

Fonte: O Autor.

Conforme ISO 14577 (2002), os indentadores utilizados para o teste devem ser de materiais mais duros do que o material sendo testado e devem ter um dos seguintes formatos:

- Indentador de diamante na forma de pirâmide ortogonal com uma base quadrada e com ângulo de 136° entre as faces opostas (pirâmide Vickers);
- Indentador de diamante na forma de pirâmide com base triangular (pirâmide Berkovich);
- Esfera de metal duro (especialmente para determinação do comportamento elástico dos materiais);
- Indentador esférico de diamante.

Indentadores de outras geometrias não estão excluídos, no entanto, deve-se tomar cuidado na interpretação dos resultados obtidos com tais indentadores.

5.5.1 Amostra de Teste

O teste é realizado em uma região da amostra que permita a determinação da curva força/profundidade de penetração sem a influência de parâmetros tais como impurezas superficiais ou planicidade da amostra. A superfície de teste deve ser normal à direção da aplicação da força. A rugosidade tem influência significativa nos resultados e deve ser considerada segundo recomendação da norma ISO 14577 (2002). É recomendável que a profundidade da indentação seja 20 vezes maior que o parâmetro de rugosidade R_a da superfície. Para as faixas de micro e nano indentação, devido à baixa profundidade de penetração é realizado um polimento prévio com diamante de maneira a trazer o R_z para abaixo de $0,1 \mu\text{m}$.

De forma geral, é desejável que a espessura do recobrimento testado seja no mínimo dez vezes a profundidade da indentação, de forma a diminuir a influência do substrato nas medidas. A figura 29 apresenta o diagrama esquemático com o princípio de funcionamento do equipamento.

Figura 29 – Diagrama esquemático com o princípio de funcionamento do equipamento.

Fonte: Adaptado de CSM (s.d.).

5.5.2 Micro Identação

5.5.2.1 Equipamento Utilizado

O equipamento utilizado para as medições foi um Micro Combi Tester (figura 30), do fabricante CSM. O sistema de carregamento proporciona forças de 0,05 a 30 N, faixa da Microindentação. Na Resolução de MICRO Dureza, a Carga Máxima é de 30 N, com Resolução da carga de 0.3 mN, profundidade máxima de 200 μm e com resolução da profundidade de 0,3 μm .

Figura 30 – Equipamento Micro combi Tester (Indentação Instrumentada e Riscamento).

Fonte: CSM (s.d.).

5.5.2.2 Procedimento de Teste

O ciclo de teste pode ser controlado pela força aplicada ou pela profundidade de penetração do indentador. Para a realização do teste é necessária a definição dos seguintes parâmetros:

- Força máxima ou profundidade de penetração máxima (deslocamento);
- Taxa de carregamento;
- O comprimento e posição de cada período de aplicação de força constante;
- A frequência de aquisição de dados (ou número de pontos de dados).

Para que se obtenham resultados comparáveis o tempo definido para o teste deve ser levado em consideração. A força aplicada deve ser livre de choques ou

vibrações que possam afetar significativamente os resultados de teste. Durante a determinação do ponto de contato do indentador com a amostra, a velocidade de aproximação do indentador deve ser baixa, de forma que o impacto não altere propriedades mecânicas superficiais. Para faixa de indentação micro, a velocidade não deve exceder 2 $\mu\text{m/s}$.

Os dados brutos obtidos pelo equipamento (força x deslocamento) foram processados utilizando software exclusivo do fabricante do equipamento para produzir as curvas força x deslocamento e valores de indentação instrumentada utilizando o método desenvolvido por Oliver e Pharr (1992)

Vale notar que o método desenvolvido por Oliver e Pharr se aplicava inicialmente a materiais monolíticos. Entretanto, é o método mais utilizado e citado na literatura (MIKOWSKI, 2008) para determinação de dureza e módulo de elasticidade, tendo servido de base para elaboração da norma ISO/DIN 14577 (ISO, 2002), e é frequentemente utilizado para o estudo de filmes finos (SAHA, 2002).

Para todos os testes que serão mostrados os seguintes parâmetros foram definidos:

- Força máxima de carregamento – 500 mN;
- Tempo de aplicação da força – 30 s;
- Tempo de duração da aplicação da força a carga máxima – 15 s;
- Tempo de remoção da força – 30 s.

Os testes foram realizados na seção transversal, sempre que a espessura do recobrimento permitia indentações sem interferências externas. No caso de recobrimentos onde não era possível medição na seção transversal, foi feito um polimento superficial e a indentação foi feita de topo, observando-se para que o limite de 10% de penetração máxima da espessura do recobrimento não fosse ultrapassado.

5.5.3 Nano Indentação (equipamento e procedimento)

O equipamento utilizado foi o nanodurômetro Hysitron, modelo TI 950 TriboIndenter, localizado no Laboratório de Fenômenos de Superfície do Departamento de Engenharia Mecânica do Departamento de Engenharia Mecânica

da Escola Politécnica da USP. Este equipamento permite a aplicação de cargas de 1 mN a 2000 mN com um software que registra a profundidade de penetração em função da carga aplicada.

As condições de teste usadas neste trabalho estão descritas abaixo e seguem a normalização ISO/FDIS 14577-1:

- Medição na seção transversal do recobrimento;
- Espaçamento de 3 larguras de indentação por medida, no caso do perfil de dureza;
- Carga máxima de 10 mN;
- Tempo e taxa de carregamento até a carga máxima de 15 s e 0,67 mN/s, respectivamente;
- Tempo e taxa de descarregamento de 15 s e 0,67 mN/s, respectivamente.

6 RESULTADOS - CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MORFOLÓGICA DO RECOBRIMENTO

6.1 MICROESTRUTURA

6.1.1 Microestrutura dos recobrimentos monocamadas (NbN e CrN)

O primeiro passo para obtenção do recobrimento multicamada de NbN/CrN foi a produção dos recobrimentos monocamadas de CrN e de NbN de forma a avaliar se com os parâmetros descritos no item 4.1.3, é possível obter recobrimentos monocamadas com composição química estequiométrica. Avaliou-se, também, se há uma estabilidade no processo para as potências definidas para os cátodos de cromo e de nióbio uma vez que as energias de formação do NbN ($\Delta H^{298} = -56,8$ Kcal/mol) e do CrN ($\Delta H^{298} = -29,8$ Kcal/mol) diferem significativamente. Também, para referência, os recobrimentos monocamadas de CrN e de NbN foram analisados metalurgicamente e posteriormente associados com o recobrimento multicamada de NbN/CrN com diferentes periodicidades.

Os recobrimentos monocamadas de NbN e CrN foram analisados por difração de raios-X na configuração θ - 2θ , resultando os difratogramas apresentados na figura 31.

Figura 31 – Padrões de difração de Raios-X na configuração Bragg - Brentano (θ - 2θ) para os recobrimentos de NbN e CrN. *picos referentes ao substrato (aço inox nitretado AISI440B).

Fonte: O Autor.

O difratograma da figura 31 mostra que o NbN e o CrN têm estrutura cúbica e ambos exibem a orientação preferencial (200) indicando que ocorreu um forte bombardeamento iônico durante o crescimento do recobrimento (ZENG *et al.*, 2003). Tanto os estudos de Cansever (2007) para NbN, como o trabalho de Aharanov *et al.*, (1993) para CrN; ambos utilizando a técnica de arco catódico, apontam que com o aumento da energia ocorre um aumento da intensidade do pico referente ao plano (200). Nestes casos o aumento da energia foi obtido por aumento do bias (de -100 para -250 V) ou por aumento da temperatura (de 200 para 500 °C).

As distâncias interplanares estão de acordo com os valores tabelados nas fichas ICDD #38-1155 e #11-65, respectivamente para o NbN e CrN. Os parâmetros de rede para o NbN e CrN, calculados a partir dos picos nos difratogramas da figura 31, são 0,439 e 0,415 nm, respectivamente; sendo a diferença entre os dois parâmetros de aproximadamente 5,6%. Estes parâmetros também indicam que não há excesso de nitrogênio na estrutura destes recobrimentos (VAZ *et al.*, 2005).

A caracterização dos recobrimentos monocamadas foi complementada com medidas da espessura dos recobrimentos, da dureza, da tensão residual e da composição química, conforme mostrado no quadro da Tabela 4. A análise da composição química por WDS reforça que estes recobrimentos são estequiométricos.

Tabela 4 – Características do recobrimento de NbN e de CrN.

Recobrimento	Propriedades		Composição química (WDS)			Raios-X (fases)
	Espessura (um)	Dureza (HV)	Cr %at	Nb %at	N %at	
CrN	17	1280	49	0	51	CrN e Cr
NbN	15	1420	0	50	50	NbN e Nb

Fonte: O Autor.

Os difratogramas de raios-X para estes recobrimentos também detectaram a presença de Nb e Cr metálico, nas camadas de NbN e CrN, respectivamente. Estas

fases encontradas estão associadas à presença das macropartículas evidenciadas pela análise da seção transversal dos recobrimentos (figuras 32 e 33) no MEV e da avaliação da composição química feita por análise química feita ao longo de uma linha (LineScan – EDS).

Figura 32 – Line Scan feito no MEV. Macropartícula de Nióbio.

Fonte: O Autor.

Figura 33 – Line Scan feito no MEV. Macropartícula de Cromo.

Fonte: O Autor.

Estas macropartículas podem levar à perda local de aderência e a um aumento da rugosidade do recobrimento. Contudo, a presença de macropartículas parece não ser crítica em recobrimentos multicamadas nanoestruturados uma vez que recobrimentos com esta estrutura apresentariam uma rápida "auto-cura", ou seja, recuperação da periodicidade local, como foi observado em processos de arco catódico nos recobrimentos de NbN/CrN (WANG *et al.*, 2001 e PECCHIO *et al.*, 2003).

Adicionalmente, um estudo realizado por Wang *et al.* (2001) constata que recobrimentos com a presença de macropartículas não apresentam desgaste diferenciado devido à presença destas.

A fratura feita nos recobrimento de CrN e NbN evidencia a existência da zona de transição (zona 2) em ambos os recobrimentos a qual é descrita no modelo de THORNTON (tópico 2.1.2- “Modelo de Estrutura por Zonas”). De acordo com as imagens de MEV (figura 34), os recobrimentos de CrN e de NbN exibem uma estrutura colunar fina e densa.

Figura 34 – Seção da fratura feita no MEV dos recobrimentos de nitreto de nióbio (a) e de nitreto de cromo (b).

Fonte: O Autor.

6.1.2 Microestrutura dos recobrimentos multicamadas

A figura 35 mostra a seção transversal do recobrimento de NbN/CrN obtida no MEV utilizando o sinal de elétrons retroespalhados. A morfologia do recobrimento

multicamadas (NbN/CrN) é similar aos recobrimentos monocamadas de NbN e de CrN. Esta imagem é representativa dos recobrimentos de NbN/CrN produzidos por arco catódico e descritos neste trabalho. A espessura dos recobrimentos é superior a 30 μm e há presença de macropartículas de Cr e Nb.

Figura 35 – Imagem da Análise de MEV - Representação da seção transversal do recobrimento de NbN/CrN, apresentando a típica morfologia do recobrimento depositado por arco catódico (presença de macropartículas – 6.000 X).

Fonte: O Autor (LIEC).

As figuras 36 e 37 são imagens de MEV e detalham a camada de aderência de cromo metálico de estrutura CCC com espessura média de 1 μm . Pode se observar o crescimento colunar na camada de adesão e a parte superior mostra as camadas individuais de NbN (claro) e CrN (escuro) no recobrimento multicamadas. Nestas figuras, nota-se a estrutura colunar tanto na camada de cromo metálico quanto no recobrimento multicamadas. A morfologia e espessura da camada de aderência foi a mesma para as diferentes periodicidades.

Figura 36 – Imagem da Análise de MEV(FEG – vCD). Detalhes a seção transversal mostrando o material base, a camada de aderência de cromo e o recobrimento multicamadas de NbN/CrN com periodicidade de 20 nm. (Aumento de 120.000 X).

Fonte: O Autor (LIEC).

Figura 37 – Imagem da Análise de MEV (FEG – vCD). Seção transversal do recobrimento de NbN/CrN mostrando o material base, a camada de aderência de cromo e o recobrimento multicamadas: (a) Periodicidade de 10 nm e (b) Periodicidade de 7,5 nm. (Aumento de 120.000 X).

Fonte: O Autor (LIEC).

As macropartículas foram avaliadas no microscópio ótico com ampliação de 2000 X em seis campos distintos da seção transversal de cada uma das quatro

periodicidades dos recobrimentos de NbN/CrN, resultando numa área analisada de aproximadamente $6 \times 10^3 \mu\text{m}^2$. Adicionalmente, a detecção e contagem das macropartículas de cada elemento (Nb e Cr) foi realizada no MEV pela diferença de tonalidade consequente da diferença de massa atômica destes elementos. Ambas as imagens, ótico e MEV, foram processadas pelo software Aquinto® e, neste estudo, foram consideradas partículas maiores que $0,1 \mu\text{m}$.

A figura 38 mostra a distribuição das macropartículas nos recobrimentos de NbN/CrN com diferentes periodicidades. Não foi detectada diferença na densidade de macropartículas para as diferentes periodicidades. A única variável de processo, para as diferentes periodicidades, é a velocidade de rotação da mesa e não foi encontrado, na literatura, algum trabalho que avaliasse a ocorrência das macropartículas em função da velocidade de rotação do substrato. Com isso, é possível intuir que, uma vez que a velocidade das macropartículas, durante o processo de deposição PVD, é da ordem de centenas de metros por segundo (ANDERS *et al.*, 1993) e a velocidade periférica média do substrato é da ordem de unidades de m/s, não se espera nenhum efeito da variação da velocidade de rotação do substrato na densidade de macropartículas por unidade de área.

Figura 38 – Gráfico da Quantidade de macropartículas por unidade de área para os recobrimentos multicamadas de NbN/CrN nas periodicidades de 4, 7,5, 10 e 20 nm.

Fonte: O Autor.

Materiais do cátodo com baixo ponto de fusão têm mais macropartículas do que um material de cátodo com alto ponto de fusão (SCHÜLKE *et al.*, 1997). No trabalho de Petrov *et al.* (1997) a mudança para um cátodo com temperatura de fusão superior em 300 °C foi suficiente para reduzir a área superficial do recobrimento ocupada por macropartículas. No trabalho de Anders *et al.* (1993), o material do cátodo com o menor ponto de fusão, Pb (Chumbo), produziu, aproximadamente, duas ordens de grandeza mais macropartículas do que o material do cátodo com o maior ponto de fusão, W (tungstênio).

A figura 39 mostra a relação de macropartículas que são de Cr e de Nb nas diferentes periodicidades estudadas. Uma vez que a temperatura de fusão do Nb é de 2477 °C e a do Cr é de 1907 °C, a incidência de macropartículas de cromo deveria ser maior que a incidência de macropartículas de nióbio. Isto é plausível porque o volume da zona de fusão entre o “Arc spot” e o cátodo é relativamente maior para o material do cátodo de menor ponto de fusão (JÜTTNER, 1982). Contudo, a configuração da máquina de PVD para deposição do recobrimento de NbN/CrN considera dois cátodos de Cr e um cátodo de Nb. Assim, para se alcançar espessuras similares nas camadas individuais de cada elemento, a taxa de evaporação (Amperagem/hora) aplicada no cátodo de Nióbio é maior do que a taxa de evaporação no cátodo de cromo de maneira a equilibrar a taxa de deposição dos respectivos elementos (Nb e Cr).

Figura 39 – Gráfico da Distribuição das macropartículas de Nb e de Cr no recobrimentos multicamadas de NbN/CrN.

Fonte: O Autor.

Os resultados de densidade de macropartículas por unidade de área nos recobrimentos de CrN e de NbN monocamadas (figura 40), estão de acordo com o esperado em termos da diferença de temperatura de fusão do cromo e do nióbio.

Figura 40 – Gráfico da Quantidade de macropartículas por unidade de área para os recobrimentos monocamadas de CrN e de NbN.

Fonte: O Autor.

O histograma do número de macro partículas em relação ao fator de forma pode ser observado na figura 41, sendo que o fator de forma é calculado pela eq. (4):

$$Fator\ de\ Forma = \frac{4\pi \acute{A}rea}{(Per\acute{im}etro)^2} \quad (4)$$

Anders *et al.* (1993) apresentam a distribuição do diâmetro de macropartículas, indicando que materiais do cátodo com baixo ponto de fusão apresentam as maiores macropartículas. Em paralelo, Pecchio *et al.* (2003) mostra que quanto menor é o tamanho da macropartícula maior é o fator de forma calculado.

Pelo histograma da figura 41, conclui-se que as macropartículas de nióbio têm uma maior tendência à forma esférica que as macropartículas de cromo, intuindo que as macropartículas de nióbio são menos frequentes e menores que as de cromo conforme colocado por Pecchio *et al.* (2003).

Figura 41 – Gráfico da Análise do fator de forma das macropartículas de Nb e de Cr.

Fonte: O Autor.

Adicionalmente, a figura 42 mostra o fator de forma para as macropartículas de cromo e de nióbio para as periodicidades de 10, 7,5 e 4 nm. Não foi detectada influência da periodicidade, ou seja, da velocidade de rotação da mesa, na forma das macropartículas.

Figura 42 – Gráfico do Fator de forma das macropartículas de Nb e de Cr para as diferentes periodicidades.

Fonte: O Autor.

No contexto da avaliação destas descontinuidades (macropartículas) nos recobrimentos multicamadas, é importante ressaltar que em recobrimentos para aplicações tribológicas é, em geral, necessário um acabamento superficial para controle da rugosidade, uma vez que a rugosidade pode interferir no desgaste do contra corpo e no coeficiente de atrito do sistema tribológico (WARKENTIN *et al.*, 2007 e FERRARESE *et al.*, 200). As figuras 43 e 44 ilustram a superfície de um recobrimento de NbN/CrN como depositado e após o polimento. A rugosidade do

recobrimento após deposição apresenta um R_z superior a $2\text{ }\mu\text{m}$ e após o acabamento da superfície a rugosidade foi reduzida para $R_z \sim 0,1\text{ }\mu\text{m}$.

Figura 43 – Imagem obtida através de microscópio eletrônico da região da fratura e da superfície de um recobrimento de CrN, com a superfície após deposição.

Fonte: O Autor (LIEC).

Figura 44 – Imagem obtida através de microscópio eletrônico da região da fratura e da superfície de um recobrimento de CrN, com a superfície após polimento.

Fonte: O Autor (LIEC).

A figura 45 exemplifica, com duas micrografias da seção transversal do recobrimento de NbN/CrN feita no microscópio eletrônico de transmissão, o efeito das macropartículas no crescimento localizado das multicamadas. Este efeito, restrito à vizinhança da macropartícula, mostra que sob condições adequadas,

normalmente envolvendo alta temperatura ($> 300\text{ }^{\circ}\text{C}$) e íons energéticos, o crescimento adverso em torno dos defeitos pode ser minimizado. A restrição ao crescimento adverso em torno dos defeitos conduz a recobrimentos mais densos e macropartículas potencialmente melhor aderidas ao recobrimento. Como a figura 45 exemplifica, a macropartícula parece bem aderida, ou seja, não há vazios entre as macropartículas e o recobrimento.

Figura 45 – Detalhe de uma macropartícula no recobrimento de CrN/NbN depositado por arco catódico.

Fonte: O Autor.

Contudo, devido à elevada espessura dos recobrimentos deste trabalho, a somatória destas influências locais (irregularidades locais no entorno da macropartícula) geram a perda do paralelismo das camadas em relação à interface com o substrato. As figuras 46 e 47, feitas no MEV, mostram que as camadas de NbN e CrN seguem as irregularidades resultantes da presença de macropartículas depositadas durante o crescimento do recobrimento.

Figura 46 – Imagem de MEV do recobrimento de NbN/CrN com periodicidade de 10 nm, onde as subcamadas seguem o contorno das macropartículas.

Fonte: O Autor (LIEC).

Figura 47 – Imagem de MEV do recobrimento de NbN/CrN com periodicidade de 10 nm, onde a somatória destas irregularidades levam à perda de paralelismo em relação ao substrato.

Fonte: O Autor (LIEC).

As imagens de MEV (figuras 48 e 49) de uma seção polida, do topo do recobrimento de NbN/CrN com periodicidade de 10 nm reforçam o não paralelismo das camadas em recobrimentos espessos.

Figura 48 – Imagem de MEV do recobrimento de NbN/CrN. Detector vCD de elétrons retroespalhados (contraste de orientação e fase), com a imagem de topo da superfície polida do recobrimento de NbN/CrN com periodicidade de 10 nm (30.000X).

Fonte: O Autor (LIEC).

Figura 49 – Detector vCD de elétrons retroespalhados (contraste de orientação e fase), com detalhe (120.000X).

Fonte: O Autor (LIEC).

6.2 COMPOSIÇÃO QUÍMICA

Análises de EDS e WDS indicam que estes recobrimentos são estequiométricos, apresentando os seguintes valores: Nb = 21 %at (± 2.0), Cr = 29 %at (± 2.0) e N = 50 %at (± 2.0), para todas as periodicidades estudadas. Não era esperada variação na composição química entre as diferentes periodicidades uma vez que os parâmetros de deposição PVD são os mesmos.

O arco catódico apresenta uma maior liberdade para formar estruturas estequiométricas, podendo trabalhar com pressões mais elevadas sem impacto na taxa de deposição. Isso é devido, basicamente, pela elevada energia dos íons em relação ao processo *sputtering* (VYSOCIL; MUSIL, 1990 e HAUZER, 2007).

6.3 PERIODICIDADE DOS RECOBRIMENTOS

Para a medição da periodicidade nos recobrimentos de NbN/CrN foi utilizado o MET e, adicionalmente, a técnica de difração de raios-X. Um ponto importante, e talvez uma limitação física da difração de raios-X, principalmente para recobrimentos multicamadas com espessuras superiores a 20 μm , está na medição considerar o volume mais externo do recobrimento (penetração dos Raios-X de poucas unidades de μm). O uso das camadas mais externas do recobrimento impede, num primeiro momento, avaliar a eventual variação da periodicidade ao longo da espessura do recobrimento multicamadas.

6.3.1 Avaliação por MET

As figuras 50-a e 50-b são imagens de MET com baixo aumento da seção transversal do recobrimento de NbN/CrN com periodicidade de 20 nm e 10 nm, respectivamente. Devido à utilização do FIB (Tópico 5.2.1) é possível avaliar toda a espessura do recobrimento da ordem de 30 μm .

Figura 50 – Imagem de MET do recobrimento de NbN/CrN. Material base (Aço inox nitretado), camada de aderência de cromo e o recobrimento na espessura de $\sim 30 \mu\text{m}$, (a) periodicidade de 20 nm e (b) periodicidade de 10 nm.

Fonte: O Autor.

A figura 51 é uma ampliação média de imagem convencional da interface da multicamada com o material base, detalhando a camada de aderência (cromo metálico). Assim como descrito nas figuras 36 e 37, a camada de aderência apresenta uma estrutura colunar e, devido à limpeza iônica do substrato por íons de cromo antes da deposição da camada de aderência, é possível detectar uma fina camada de difusão entre o material base (Aço inox nitretado – AISI 440-B) e a camada de aderência. Também é possível detectar a presença de macropartículas na camada de aderência, característica da técnica de arco catódico. Na parte do recobrimento de multicamadas as linhas escuras representam a fase de NbN e as linhas claras a fase de CrN. A estrutura de múltiplas camadas está em toda a espessura do recobrimento, mas é mais visível onde as camadas estão paralelas com o feixe de elétrons.

Figura 51 – Detalhe da camada de aderência e o recobrimento de NbN/CrN.

Fonte: O Autor.

A figura 52 apresenta imagens de “Bright Field” no MET do recobrimento de NbN/CrN perto da interface com o material base (figura 52-a e 52-c) e próximo da parte mais externa do recobrimento (aproximadamente 5 μm abaixo da superfície do recobrimento) (figura 52-b e 52-d) para o recobrimento de NbN/CrN com periodicidades de ~20 nm.

As camadas individuais de NbN e CrN têm espessuras uniformes e nítidas ao longo de toda a espessura do recobrimento. Uma vez que estas camadas “copiam” cada irregularidade da superfície do substrato, da camada de aderência e das macropartículas presentes no recobrimento, a rugosidade da superfície aumenta com o aumento da espessura. Nas imagens da parte superior do recobrimento este fenômeno pode ser visto pela variação do ângulo de inclinação das camadas. As figuras 52-a-c e 52-b-d indicam uma ligeira mudança na periodicidade das multicamadas, mas o fato é que a mesma estrutura de múltiplas camadas pode ser observada depois de mais de 15.000 repetições, evidenciando uma elevada estabilidade no sistema de deposição.

Figura 52 – Imagem convencional do recobrimento de NbN/CrN com periodicidades ao redor de 20 nm, feitas no MET. (a e c) Imagens feitas próximo à interface com a camada de aderência. (b e d) Imagens feitas na parte mais externa do recobrimento (topo).

Fonte: O Autor.

As figuras 53 e 54 também apresentam imagens obtidas no MET a partir do recobrimento de NbN/CrN. As imagens foram obtidas perto da interface com o material base (a) e próximo da parte mais externa do recobrimento (b) para as periodicidades de 4 nm e 7,5 nm, respectivamente.

Figura 53 – Imagem de campo claro do recobrimento de NbN/CrN com periodicidade de 4 nm. (a) Imagem feita próximo à interface com a camada de aderência e (b) Imagem feita na parte mais externa do recobrimento (topo).

Fonte: O Autor.

Figura 54 – Imagem de campo claro do recobrimento de NbN/CrN com periodicidade de 7,5 nm. (a) Imagem feita próximo à interface com a camada de aderência. (b) Imagem feita na parte mais externa do recobrimento (topo).

Fonte: O Autor.

Adicionalmente, a figura 55 apresenta imagens resultante da FFT (Transformada de Fourier), que permitem acessar a periodicidade das multicamadas e as distâncias atômicas médias. A FFT na figura 55-a mostra uma periodicidade de 7,5 nm. A análise detalhada da figura 55-d indica uma espessura de 4,0 nm para a fase do CrN e 3,5 nm de espessura para a fase do NbN. As camadas, como já observado, não são completamente planas, o que indica que a orientação das estruturas planas está mudando ao longo da espessura do recobrimento.

Figura 55 – Imagens de alta ampliação do recobrimento de NbN/CrN com periodicidade de 7,5 nm. (a) região próxima ao substrato, (b) a região central do recobrimento, (c) região próxima à superfície do recobrimento e (d) detalhe da camada na região central do recobrimento com o respectivo padrão de difração

Fonte: O Autor.

A deposição de duas camadas distintas de NbN e CrN não altera o crescimento e a orientação do grão colunar sobre o qual estão sendo depositadas (figura 56). Ou seja, observa-se a formação de estruturas colunares (com larguras variáveis entre 50 nm e 130 nm) com a mesma orientação cristalográfica, mas contendo, no interior, a variação química de CrN e NbN (a própria multicamada) para todas as periodicidades estudadas. O crescimento colunar se sobrepõe à estrutura de múltiplas camadas, mantendo a mesma orientação por um mecanismo de crescimento epitaxial localizado. A largura dessas colunas pode aumentar ou diminuir ao longo da espessura do recobrimento, de acordo com a regra de crescimento simultâneo (HOVSEPIAN; MUNZ, 2003 e WADSWORTH *et al.*, 1997).

Figura 56 – Imagem de campo claro (bright field micrograph) da interface do recobrimento multicamadas NbN/CrN com a camada de adesão (Cr metálico).

Fonte: O Autor.

É importante ressaltar que em todas as amostras estudadas por MET não se encontraram poros ou vazios nas interfaces nem nos contornos de grãos colunares, indicando que as multicamadas são densas. Adicionalmente, não se observou fissura entre as camadas, o que é considerado como indicativo de uma boa adesão.

No caso do processo de *sputtering*, a literatura descreve a presença de vazios entre as colunas o que poderia acarretar uma redução no desempenho do recobrimento como, por exemplo, a resistência à corrosão e a resistência ao desgaste abrasivo (MUNZ *et al.*, 2001).

Na análise de MET, os quatro recobrimentos apresentam microestruturas semelhantes, sendo compostas por camadas distintas de CrN e NbN com periodicidades decrescentes de aproximadamente 20 nm, 10 nm, 7,5 nm e 4 nm. As espessuras das camadas individuais e da periodicidade foram determinadas e estão listadas na tabela 5.

Tabela 5 – Valores da periodicidade e espessura média das camadas de NbN e CrN medidos pelo MET.

	MET			
	4 nm	7,5 nm	10 nm	20 nm
Periodicidade (nm)	4,0	7,6	10,4	20,6
Camada NbN (nm)	1,9	3,5	4,7	8,6
Camada CrN (nm)	2,1	4,1	5,7	12,0

Fonte: O Autor.

Medições da periodicidade ao longo da seção transversal dos recobrimentos indicam que o controle da velocidade de giro do porta substrato é uma ferramenta eficiente no controle da espessura das camadas no caso da deposição por arco catódico. Esta afirmação pode ser comprovada, já que a variação da espessura das camadas ao longo da espessura total do recobrimento foi inferior a 7%. Uma grande vantagem tecnológica advém desta metodologia, uma vez que todos os cátodos (nióbio e cromo) permanecem ligados durante o processo de deposição, otimizando a taxa de deposição e consequentemente reduzindo o custo de produção do recobrimento. É demonstrado na literatura que esta metodologia não é indicada para recobrimentos multicamadas depositados pela técnica de *sputtering* devido ao envenenamento do cátodo aumentar com o aumento do tempo de deposição. Consequentemente, a taxa de deposição diminui com o aumento da espessura do recobrimento (MUNZ *et al.*, 2001). Conforme descrito por Lewis *et al.* (2006), recobrimentos multicamadas de NbN/CrN apresentaram uma redução de, aproximadamente, 25% na periodicidade ao longo do recobrimento com espessura total de 4 μm .

6.3.2 Avaliação por difração de Raios-X

A figura 57 (a) mostra os padrões de difração de Raios-X (configuração θ - 2θ - $15^\circ < 2\theta < 130^\circ$) para o recobrimento multicamada NbN/CrN com diferentes periodicidades. Na figura 57 (b) repete-se o difratograma do recobrimento de NbN/CrN para a periodicidade de 4 nm, evidenciando os planos (111), (200), (220), (311), (400) e picos satélites (sa).

Para os recobrimentos de NbN/CrN com periodicidades menores que 10 nm, o plano preferencial é o (200).

Figura 57 – Difratoograma dos recobrimentos de NbN/CrN com diferentes periodicidades.

- Difratoograma com as periodicidades de 4, 7,5 e 10 nm;
- Difratoograma do recobrimento de NbN/CrN para a periodicidade de 4 nm.

Fonte: O Autor.

O difratograma da intensidade total de reflexões ao redor do pico (200) é caracterizado por um pico central e, na sua vizinhança, por um conjunto de picos satélites com intensidades sucessivamente decrescentes (THOMAS *et al.*, 1996). O pico central está localizado em $2\theta = 42,5^\circ$.

A figura 58 mostra os difratogramas dos recobrimentos NbN/CrN na região das reflexões (111) e (200). Nesta figura estão assinaladas em linhas vermelhas e pretas as posições correspondentes ao NbN e CrN, segundo os cartões ICDD #38-1155 e ICDD #11-65, respectivamente. Na figura, “sa” são os picos satélites na posição (200).

A existência de picos satélites bem definidos é indicadora de uma boa cristalinidade do recobrimento (SEGMÜLLER; BLAKESLEE, 1973; TAVARES *et al.*, 2001; TAVARES *et al.*, 2005 e THOMAS *et al.*, 1996). Contudo, neste trabalho foram detectados apenas picos satélites de uma e duas ordens (para o caso da periodicidade de 4 nm), o que pode ser explicado pela ocorrência de interfaces mal definidas e da rugosidade entre as camadas (PAYNE, 1993; CHRZAN, 1986; SINHA, 1988 e HOLY, 1994).

Hovsepien *et al.* (2005), que produziram o recobrimento de NbN/CrN por três técnicas de PVD (ABS, *Sputtering* e arco catódico) mostraram que, apesar da baixa voltagem de bias para o arco catódico o aumento das cargas dos íons típicas desta técnica resultou numa energia de íon da ordem de 300 eV. Este valor é superior aos obtidos com o ABS e *Sputtering*, da ordem de 120 eV. Esta melhoria no bombardeamento iônico para o arco catódico resultou numa maior mobilidade dos átomos adsorvidos (adatoms). Consequentemente, com o arco catódico suprimiu-se o efeito da rugosidade interfacial entre as camadas, produzindo uma interface mais definida entre as camadas individuais do recobrimento (PETROV *et al.*, 1997), se comparado ao mesmo recobrimento depositado pelo processo *Sputtering*.

Na figura 58 é possível indentificar os picos referentes ao NbN e CrN apenas para a camada de NbN/CrN com periodicidade de 20 nm. Entretanto, estes picos estão deslocados se comparados com a posição dos picos correspondentes dos recobrimentos individuais de NbN e CrN dos respectivos cartões ICDD. Observa-se que quanto menor é a periodicidade do recobrimento, mais as estruturas de NbN e

do CrN interagem, causando tensão na rede de ambos e fazendo com que os parâmetros de rede se aproximem de um valor comum intermediário.

Figura 58 – Difratoograma por Raios-X em altos ângulos referente a quatro recobrimentos multicamadas de NbN/CrN com periodicidade de 4nm, 7nm, 10nm e 20nm.

Baseado no formalismo descrito por Segmüller e Blakeslee (1973), tópico 5.3.1, foi calculada a periodicidade das camadas e a distância interplanar média para os recobrimentos menores que 10 nm. O resultado do cálculo pelo programa Slerfwin e ajuste de parâmetros estruturais é demonstrado para a amostra de NbN/CrN com periodicidade de 4 e 7,5 nm. A figura 59 mostra o resultado do melhor ajuste aos difratogramas experimentais do recobrimento multicamadas NbN/CrN nestas periodicidades.

Figura 59 – Difratogramas de Raios-X na região de (200), experimental e as intensidades calculadas com o programa SLERFWIN para o recobrimento de NbN/CrN com periodicidades de 4 nm e 7,5 nm.

Na tabela 6 estão reunidos os valores de periodicidade e espessura de cada camada extraídos pelo formalismo baseado no modelo cinemático de multicamadas imperfeitas calculado pelo programa SlerfWin para as periodicidades de 4 e 7,5 nm. A tabela 6 apresenta, ainda, os valores medidos usando a técnica de microscopia eletrônica de transmissão. A diferença entre os valores calculados pelo formalismo empregado para interpretação dos difratogramas de Raios-X e a medição direta feita pelo MET é inferior a 10%, indicando uma boa correlação entre as duas técnicas.

Tabela 6 – Valores da periodicidade e espessura das subcamadas calculado pelo programa SierfWin (apenas para a periodicidade de ~4 nm) e os medidos pelo MET.

	Raios-X		MET			
	4 nm	7,5 nm	4 nm	7,5 nm	10 nm	20 nm
Periodicidade (nm)	3,7	7,2	4,0	7,6	10,4	20,6
Sub-camada NbN (nm)	1,8	3,2	1,9	3,5	4,7	8,6
Sub-camada CrN (nm)	1,9	4,0	2,1	4,1	5,7	12,0

Fonte: O Autor.

Adicionalmente, realizou-se a análise de difração de Raios-X em baixo ângulo ($2\theta < 4^\circ$) (THOMAS *et al.*, 1996) na tentativa de determinação adicional da periodicidade das multicamadas de NbN/CrN. Contudo, devido à perda de paralelismo nas camadas mais externas do recobrimento em relação ao substrato (recobrimento com 30 μm de espessura), conforme descrito no tópico 6.1.2, a análise de Raios-X em baixo ângulo não foi capaz de detectar reflexões para nenhuma das periodicidades. De maneira a checar a hipótese de perda de paralelismo devido à espessura foram produzidos recobrimentos de NbN/CrN com periodicidade de 4, 7,5 e 10 nm com espessura total de 6 μm e estes foram avaliados por difração de Raios-X em baixo ângulo (figura 60). Na condição de espessura total de 6 μm foi possível detectar as reflexões e, usando a “Lei de Bragg, foi possível medir a periodicidade nos recobrimentos de NbN/CrN. Os valores encontrados estão coerentes com os medidos pela técnica de MET (tabela 5). Contudo, apenas um pico foi encontrado para cada periodicidade indicando a presença de interfaces mal definidas entre as camadas de NbN e CrN e/ou perda de paralelismo com a superfície do recobrimento (ZEBALLOS-VELASQUEZ; FANTINI, 1997 e PAULI *et al.*, 2011).

Vale destacar que as setas da figura 60 indicam os picos de Bragg com a indicação de periodicidade feita pela Lei de Bragg-Brentano.

Figura 60 – Difração de Raios-X em baixo ângulo para os recobrimento de 4, 7, 5 e 10 nm.

6.3.3 Interfaces coerentes

A figura 61 mostra imagens de alta resolução obtidas em MET do recobrimento multicamada nanoestruturada de NbN/CrN com periodicidades nominais de 7,5 nm e 10 nm. A imagem de microscopia de alta resolução mostra que os planos compactos da estrutura cúbica do NbN são paralelos aos planos compactos da estrutura cúbica do CrN, indicando epitaxia de crescimento das camadas de NbN na superfície do CrN e epitaxia de crescimento das camadas de CrN na superfície do NbN, com formação de interfaces coerentes entre as camadas individuais de NbN e CrN.

Figura 61 – Imagem HRTEM dos recobrimentos multicamadas do NbN/CrN com (a) periodicidade 7.5 nm e (b) periodicidade 10 nm.

Fonte: O Autor.

A figura 62 mostra uma imagem de alta definição obtida em MET do recobrimento de NbN/CrN com periodicidade de 20 nm, onde a camada de NbN aparece escura e a de CrN aparece clara. Esta imagem exemplifica o paralelismo entre os planos atômicos do NbN e CrN com crescimento epitaxial localizado.

Figura 62 – Imagem em alta definição no microscópio de transmissão (HRMET) mostrando detalhe da interface entre a camada de CrN e de NbN. Recobrimento de NbN/CrN com periodicidade de 20 nm.

Fonte: O Autor.

A figura 63 mostra imagem obtida em MET com seus respectivos padrões de difração. Na figura 63-a a camada de NbN aparece escura e as camadas mais claras são o CrN. As camadas de CrN e NbN são uniformes e apresentam uma periodicidade média em torno de 7,6 nm, com camadas de CrN e NbN com espessuras de $4,1 \pm 0,37$ nm e $3,5 \pm 0,33$ nm, respectivamente. Já na figura 63-b pode ser observada a difração de elétrons feita em uma área (diâmetro de 50 nm) contemplando as duas camadas de NbN e CrN.

O padrão de difração revela anéis paralelos, na área realçada da figura 63-b, correspondentes à sobreposição dos dois padrões de difração das camadas de NbN e CrN. Assim, todas as direções de crescimento para ambas estruturas, no espaço recíproco, são quase-sobrepostas e coerentes com os parâmetros cristalográficos de cada uma das camadas (MENDIBIDE *et al.*, 2004). Este resultado é uma evidência da presença de ligação atômica sem perturbação entre as camadas de NbN e CrN, que podem ser descritas como crescimento coerente localizado (REINHARD *et al.*, 2007).

Este resultado também indica um alto grau de cristalinidade no recobrimento multicamadas (ZUO *et al.*, 2004). As figuras 63-c e 63-d são o resultado da análise pontual da camada de NbN e da camada de CrN, respectivamente. Os dois cristais exibem orientação semelhante, mas com parâmetros de rede diferentes.

Figura 63 – Imagem de MET do recobrimento multicamadas de NbN/CrN com periodicidade de 7,5 nm e o respectivo padrão de difração de elétrons. (a) micrografia mostrando a região de aquisição dos padrões de difração, (b) padrão de difração de elétrons de uma área (50 nm de diâmetro) englobando ambas as camadas de NbN e CrN. Spots das camadas individuais de NbN e CrN (c e d, respectivamente)

Fonte: O Autor.

6.4 PLANOS CRISTALOGRÁFICOS (TEXTURA)

A figura 58 evidencia que os recobrimentos com periodicidades de 4 e 7,5 nm apresentam orientação preferencial (200). Contudo, com o aumento da periodicidade para 20 nm, a orientação cristalográfica se altera. A mudança da orientação preferencial com o aumento da periodicidade não poderia, em princípio, ser explicada pela energia superficial uma vez que esta não muda com a espessura das camadas (KNUYT *et al.*, 1995). Contudo, segundo ZHAO *et al.* (1997), a energia de deformação aumenta com a espessura.

Quaeyhaegens *et al.* (1995) propõem que durante o crescimento do recobrimento, os átomos adsorvidos (adatoms) com mobilidade suficiente tendem a se arranjar em planos com a menor energia superficial. Como o NbN e o CrN não são estruturas monoatômicas cúbicas de face centrada e sim dois componentes com estrutura tipo NaCl, o plano (200) é o de menor energia (ZHAO *et al.*, 1997) (figura 64).

Pelleg *et al.* (1991) formularam uma hipótese onde a energia de deformação pode ser o fator que causa a mudança de orientação de (200) para (111) uma vez que a energia de deformação aumenta com o aumento da periodicidade. Assim, a evolução da textura pode ser discutida com base nas energias de superfície e de deformação. Em camadas muito finas a energia de superfície controla o crescimento de modo que o plano (200) seria dominante. Com o aumento gradual da periodicidade a energia de deformação predominaria e, portanto, o plano (111) seria esperado (KASHIWAGI *et al.*, 1986).

Assim, os planos competitivos no recobrimento de NbN/CrN deste trabalho seriam o (200) de menor energia de superfície e o (111) com a menor energia de deformação.

Fonte: Adaptado de Zhao *et al.* (1997).

7 ENSAIOS MECÂNICOS

7.1 DUREZA

Com a finalidade de investigar o efeito da periodicidade sobre a dureza global do recobrimento multicamadas, a figura 65 apresenta os valores de dureza de topo do recobrimento multicamadas NbN/CrN com as periodicidades abordadas neste trabalho. A figura 65 apresenta, ainda, resultados de amostras com outras periodicidades, mas produzidas com os mesmos parâmetros de deposição e com pequenas variações na velocidade de rotação da mesa.

Figura 65 – Variação da dureza em função da periodicidade do recobrimento de NbN/CrN.

Fonte: O Autor.

A realização de medidas de microdureza na superfície polida de recobrimentos multicamadas de NbN/CrN, mesmo com espessuras de 30 μm , poderia gerar dúvidas sobre o quanto os dados foram afetados pela presença do substrato e eventuais alterações na periodicidade ao longo da espessura total do recobrimento. Para eliminar esta dúvida, elaborou-se a figura 66, que apresenta o perfil das medições de nanodureza ao longo de toda a espessura do recobrimento de NbN/CrN com periodicidade de 20 nm, a partir da superfície de material de base. A figura indica que não houve variação significativa na dureza ao longo da

espessura, exceto por variações locais que podem ser atribuídas à presença de macropartículas no recobrimento.

Figura 66 – Perfil de nanodureza do recobrimento de NbN/CrN com periodicidade de 20 nm em função da espessura do recobrimento.

Fonte: O Autor.

A figura 65 indica que a dureza aumenta à medida que a periodicidade diminui de 20 nm para 4 nm. Em todos os casos os valores de dureza resultantes da estrutura de multicamadas nanométricas é maior do que o esperado a partir da "regra de misturas" dos materiais constituintes. No caso deste recobrimento de NbN/CrN, o valor, com base na "regra das misturas" estaria em torno de 1400 HV (CAMERON *et al.*, 2001 e HOVSEPIAN *et al.*, 1999).

O efeito de endurecimento em recobrimentos nanoestruturados com periodicidade de cerca de 10 nm e menores pode ser explicado pela presença de várias interfaces e pela diferença de parâmetro de rede das camadas de NbN e CrN. Sendo o parâmetro de rede do NbN cerca de 5% maior do que o parâmetro de rede do CrN, a presença de estruturas coerentes na interface reduz a diferença entre os parâmetros de rede das duas estruturas, NbN e CrN, levando a tensões elásticas ao longo da espessura de cada camada que compõem a periodicidade. Estas tensões dificultam o movimento das discordâncias em cada camada. Para recobrimentos com periodicidades maiores do que 10 nm, as tensões são cada vez mais aliviadas dentro das camadas, permitindo maior liberdade para a movimentação das discordâncias (MUNZ *et al.*, 2001 e MOVCHAN; DEMCHISHIN, 1996).

7.2 TESTE DE RISCAMENTO

Nos testes de riscamento a carga crítica foi definida como a menor carga onde ocorre a primeira falha por delaminação do recobrimento. Como será discutido posteriormente, não foi observada exposição do substrato (falha adesiva) no início da indentação. Entretanto, foram notadas algumas trincas se propagando paralelamente à interface do recobrimento/substrato, e destacamento do recobrimento. A partir deste ponto do trabalho, estes destacamentos, que não chegam à interface do recobrimento com o substrato, serão chamados de delaminação.

A tabela 7 apresenta os valores da carga crítica de delaminação para os recobrimentos de NbN/CrN com periodicidades de 4; 7,5; 10 e 20 nm.

Tabela 7 – Carga crítica para delaminação dos recobrimentos de NbN/CrN.

	NbN/CrN 20nm	NbN/CrN 10nm	NbN/CrN 7.5nm	NbN/CrN 4nm
Lc – Carga Crítica (N)	82 ± 1	95 ± 3	102 ± 2	102 ± 3

Fonte: O Autor.

Os resultados do teste de riscamento mostram que a carga crítica de delaminação dos recobrimentos é mais alta nos recobrimentos de menor periodicidade. O recobrimento de periodicidade de 20 nm apresenta o menor valor de carga crítica, o recobrimento de 10 nm apresenta carga crítica superior ao de 20nm, mas inferior aos recobrimentos de periodicidade 7,5 e 4 nm, que apresentaram os maiores valores, sem diferença entre si.

As figuras 67 e 68 mostram fotos representativas das regiões riscadas dos recobrimentos de NbN/CrN com periodicidades de 20 e 4 nm, respectivamente. As figuras mostram, ainda, gráficos gerados durante o teste de riscamento e imagens de MEV mostrando a composição química (EDS) da região riscada. O mesmo modo de falha ocorreu para todas as periodicidades estudadas (20, 10, 7,5 e 4 nm).

Figura 67 – Recobrimento de NbN/CrN de periodicidade de 20 nm. (a) figura representativa da superfície riscada do recobrimento de NbN/CrN, (b) gráfico com os dados gravados durante o teste de riscamento (força normal, força de atrito, coeficiente de atrito e emissão acústica e (c) “Dot element map” da superfície riscada (detecção por energia dispersiva de Raios-X -EDS).

Fonte: O Autor.

Figura 68 – Recobrimento de NbN/CrN de periodicidade de 4 nm. . (a) figura representativa da superfície riscada do recobrimento de NbN/CrN, (b) gráfico com os dados gravados durante o teste de riscamento (força normal, força de atrito, coeficiente de atrito e emissão acústica e (c) “Dot element map” da superfície riscada (detecção por energia dispersiva de Raios-X -EDS).

Na figura 67, o sinal de emissão acústica e a análise de imagem do risco são coerentes ao indicar carga de delaminação ao redor de 82 N. Na figura 68, a primeira delaminação coesiva foi observada a uma carga de aproximadamente 102 N. Neste caso, deve-se notar que a fratura do recobrimento se deu em direção contrária à direção de movimento do indentador, e, por este fato, a análise da imagem sugere carga de delaminação mais baixa do que a carga real. Isto ocorre devido a um campo de tensão de tração favorável à propagação em sentido contrário ao deslocamento tal como apontado por Holmerg *et al.*, (2003). A definição final do valor da carga crítica de delaminação é dada pela análise conjunta dos dados de emissão acústica e da observação em microscópio ótico do risco gerado e do modo de falha.

As observações indicam, para todas as periodicidades estudadas, a ocorrência de delaminação coesiva, ou seja, fratura do recobrimento sem atingir a interface com o substrato.

Estes resultados reforçam a estratégia utilizada para garantir boa aderência do recobrimento ao substrato com o uso de ataque iônico por íons de cromo e a aplicação da camada de aderência de cromo metálico (ver tópico 2.4.2).

Uma razão para o aumento da resistência à delaminação coesiva para os recobrimentos com menor periodicidade (7,5 e 4 nm) é a forte texturização destes recobrimentos e os elevados gradientes de tensão desenvolvidos quando comparados com os recobrimentos de maiores periodicidades. Durante o riscamento, estas condições contribuem para a remoção de material associado com as camadas nanoestruturadas (KADLEC *et al.*, 1990 e HOVSEPIAN *et al.*, 2005). O maior número de interfaces, nas periodicidades mais baixas, e a forte texturização (200) combinada com interfaces coerentes fornecem um marcador microestrutural útil para postergar-se o ponto de delaminação coesiva, conduzindo a um aumento da carga crítica. Esta vantagem foi qualitativamente correlacionada com uma diminuição na taxa de desgaste dos recobrimentos de NbN/CrN (PHILIP; SPROUL, 1999 e LUO *et al.*, 1999) e, também por Mendibide *et al.* (2004) para recobrimentos de CrN/TiN.

De maneira a compreender o comportamento dos recobrimentos multicamadas de NbN/CrN sob cargas crescentes de riscamento, a figura 69 mostra um diagrama da superfície riscada, bem como um corte longitudinal da seção do recobrimento de NbN/CrN com periodicidade de 20 nm. A seção longitudinal mostra evidência da razão destes recobrimentos de NbN/CrN apresentarem resistência a falha adesiva uma vez que as trincas não se propagam pelo substrato nem ao longo da camada de aderência (cromo metálico). A figura 69 confirma que a primeira delaminação é coesiva e está dentro do recobrimento, sem evidência de destacamento entre o recobrimento e o substrato. A delaminação coesiva é formada pelo encontro de trincas que são aproximadamente paralelas e perpendiculares à superfície do recobrimento. Provavelmente, as trincas perpendiculares correm ao longo dos contornos dos grãos colunares (LUO *et al.*, 1999).

Figura 69 – Seção longitudinal A-A de uma amostra riscada do recobrimento de NbN/CrN com periodicidade de 20 nm.

Fonte: O Autor.

A literatura (PHILIP; SPROUL, 1999) indica que, para recobrimentos multicamadas nanoestruturadas em geral, a profundidade de penetração de trincas é substancialmente reduzida nas estruturas de repetição onde é encontrado um grande número de interfaces coerentes. Uma análise mais profunda para entender como as trincas formadas durante o riscamento se propagam através da estrutura de múltiplas camadas é mostrada na figura 70. Trata-se de uma imagem de alta ampliação de MEV (cerca 200.000x) da seção transversal do recobrimento riscado de NbN/CrN com periodicidade de 20 nm, que permite a observação de como uma trinca inicialmente perpendicular às camadas é desviada pelas interfaces, mudando a propagação para uma direção paralela às camadas.

Figura 70 – MEV - Seção transversal do recobrimento de NbN/CrN com periodicidade de 20 nm sub-superficial na linha do riscamento. Propagação da trinca ao longo das multicamadas.

Fonte: O Autor.

O fato destas estruturas de multicamadas nanoestruturadas apresentarem este perfil de propagação de trincas pode ser explicado pelo número de interfaces presentes nas diferentes periodicidades e pelo campo de tensões formada dentro de cada camada individual pela diferença dos parâmetros de rede do NbN e CrN (MENDIBIDE *et al.*, 2006).

O papel da mobilidade da trinca foi destacado por Mendibide *et al.*, (2004), para revestimentos multicamadas de TiN/CrN. De acordo com este modelo, as trincas irão, em primeiro lugar, se propagar preferencialmente paralelas às camadas/interfaces, uma vez que a camada de maior tensão de compressão desempenha o papel de barreira (TiN), o que requer mais energia para atravessar esta camada. De acordo com o mesmo modelo, após a propagação paralela, as trincas correm perpendicularmente às interfaces na camada onde as tensões são menos compressivas (CrN).

Assim, o revestimento nanoestruturado multicamadas induz um desvio na propagação das trincas nas múltiplas camadas. Assim, uma maior carga crítica de delaminação para os revestimentos nanoestruturados de NbN/CrN nas mais baixas

periodicidades estudadas seria uma consequência de suas numerosas interfaces. O recobrimento tribológico precisa ter um elevado valor de dureza para mitigar o desgaste abrasivo, mas também precisa ser tenaz, a fim de limitar a propagação de trincas, evitando assim fratura prematura ou delaminação do recobrimento (LUO *et al.*, 1999).

7.2.1 Coeficiente de atrito

Durante o teste de riscamento, o coeficiente de atrito entre a ponta do indentador de diamante e a superfície do recobrimento foi medido. A figura 71 mostra o gráfico dos coeficientes de atrito medidos durante o teste de riscamento para cargas normais entre 30 e 60N.

Pode-se interpretar a variação dos coeficientes de atrito em função da periodicidade, com base nos resultados de microdureza apresentados na figura 65. Por conseguinte, a penetração do indentador e a correspondente largura dos riscos são menores para periodicidades menores, levando a um menor efeito da área de contato entre o indentador e o recobrimento (componente da deformação para o atrito).

Quando os recobrimentos tribológicos são fortemente texturizados, uma diminuição perceptível no coeficiente de atrito é detectada em adição ao aumento da adesão (KADLEC *et al.*, 1990 e LEWIS *et al.*, 2006). O coeficiente de atrito mais baixo para os recobrimentos com periodicidades de 4, 7,5 e 10 nm pode ter contribuições da forte texturização, como mostrado na figura 58. De acordo com Lewis *et al.* (2006), esta texturização garante que um grande número de planos de deslizamento irá tornar-se disponível para cisalhamento na direção do risco, o que pode tanto reduzir a falha coesiva quanto, também, favorecer os menores coeficientes de atrito nos recobrimentos com maior textura.

Conforme descrito por Hovsepian *et al.* (1999 e 2001) e Lewis *et al.* (2006), o CrN/NbN depositado por arco catódico apresenta metade do valor de coeficiente de atrito quando comparado ao mesmo recobrimento depositado por ABS (Arc Bond Sputtering) com elevado bias (-150 V). Isto foi justificado porque estes recobrimentos apresentam uma forte texturização, levando à conclusão que recobrimentos fortemente texturizados apresentam os menores valores de desgaste e coeficientes de atrito. Hovsepian *et al.* (2005) colocam que esta flexibilidade do processo de arco catódico e esta característica do recobrimento produzido por tal técnica leva a resultados de coeficiente de atrito inferiores e maior resistência ao desgaste se comparado ao recobrimento de NbN/CrN depositado por *sputtering*, apesar da presença de macropartículas no recobrimento produzido por arco catódico.

Como a textura é elevada, o recobrimento se comportaria como um único cristal onde as multicamadas em colunas adjacentes estão quase completamente alinhadas permitindo um fácil cisalhamento entre os planos adjacentes durante o teste de atrito.

Num caso específico, o CrN/NbN depositado a 450 °C não apresentou menor coeficiente de atrito e menor desgaste quando a textura tornou-se mais forte. Mas a tensão residual deste recobrimento depositado à temperatura de 450 °C foi até 4 vezes maior que a tensão residual do recobrimento depositado à temperaturas mais baixas (350 °C) (MUNZ *et al.*, 2001). O aumento no coeficiente de atrito e redução da resistência ao desgaste foram correlacionados com o aumento da tensão residual, o qual promoveria um mecanismo de fratura frágil (KADLEC *et al.*, 1990 e HOVSEPIAN *et al.*, 2000).

8 MODULAÇÃO QUÍMICA E CAMPO DE TENSÕES

8.1 RESULTADOS DE EELS (MODULAÇÃO QUÍMICA)

A técnica EELS foi aplicada para se obter o perfil de distribuição composicional de alta resolução para as camadas nanoestruturadas de NbN/CrN com periodicidades de 4, 7,5, 10 e 20 nm.

No caso do recobrimento com periodicidade de 10 nm, duas resoluções de sinais de perda de energia ($\sim 0,2$ e $\sim 0,7$ nm) foram aplicados para se avaliar o efeito da resolução no mapa elementar de composições químicas nos recobrimentos com periodicidades em escala de unidades de nanômetros. Os resultados indicam que os efeitos do diâmetro da sonda de 0,2 e 0,7 nm não podem ser desprezados, conforme apresentado na figura 72. Por questões operacionais do equipamento utilizado para esta análise (ver tópico 5.2 e 5.2.1), como o tempo de aquisição e o corretor para evitar o deslocamento da amostra; as medições subsequentes foram feitas com a sonda de 0,7 nm para todas as periodicidades estudadas.

Figura 72 – Perfil composicional do recobrimento de NbN/CrN com periodicidade de 10 nm medidos com a sonda de 0,2 e 0,7.

Fonte: O Autor.

Conforme metodologia descrita no tópico 5.2.2, imagens de espectroscopia foram obtidas para todas as amostras e foi realizada a quantificação da composição

química. Uma vez que o teor de nitrogênio estava em torno da mesma concentração, 50 at%, entre as camadas de NbN e CrN, as composições de Cr e Nb foram normalizadas em 100% nas análises químicas do EELS.

A Figura 73 mostra a imagem feita no MET do recobrimento com periodicidade de 7,5 nm, numa região próxima à interface com o substrato. A distribuição elemental do Nb e do Cr foram avaliadas traçando o perfil paralelo à direção de crescimento do recobrimento na imagem adquirida e as concentrações destes elementos foram quantificadas posteriormente. Para todas as amostras, três mapas foram obtidos ao longo da espessura do recobrimento.

Figura 73 – Mapas elementais obtidos por EELS no modo de espectro. Na ordem de cima para baixo e da esquerda para a direita, as imagens são: imagem de MET, mapa Elemental do Nb (verde), mapa do cromo (vermelho), mapa da composição do Cr + Nb, imagem espectral da região escolhida, e dois espectros obtidos na posição 1 e 2 na camada rica em nióbio e na camada rica em cromo, respectivamente (periodicidade de 7,5 nm).

Fonte: O Autor.

Os dois espectros na figura 73 foram adquiridos nas posições 1 e 2 da imagem de MET. A Posição 1 foi feita no centro da camada clara onde se esperava ser uma camada pura de NbN. No entanto, pode-se ver um pico de Cr-L no espectro correspondente a essa posição. Da mesma forma, há um pico de Nb-M no espectro correspondente à posição 2, que era para ser uma camada de CrN puro. Esses resultados indicam a existência de átomos de Cr na camada de NbN e vice-versa.

A figura 74 mostra as concentrações relativas de Nb e Cr ao longo de uma linha de varredura do feixe de elétrons paralela à direção de crescimento do recobrimento com comprimento de varredura de 25 nm. A composição de cromo tende a ser dominante uma vez que a concentração chega a 100% nas multicamadas com periodicidades de 10 nm e 20 nm. Isso pode ser explicado pela configuração dos cátodos (dois cátodos de Cr e um cátodo de Nb) durante a deposição de NbN/CrN (ver tópico 4.1.1).

Os resultados apresentados na figura 74 indicam que o peso da contaminação de cromo e nióbio aumenta à medida que as periodicidades diminuem. Como a periodicidade é definida pela rotação da mesa, quanto menor a periodicidade menor é o tempo que a amostra permanece na frente de cada cátodo. Isto acentua o impacto ou o efeito da contaminação cruzada nos recobrimentos de menor periodicidade. Mesmo assim, a modulação composicional persiste ao longo da espessura, até mesmo para a menor periodicidade estudada (4 nm). A amplitude da composição química aumenta com o aumento da periodicidade; ao passo que para a periodicidade de 20 nm, as diferenças médias composicionais normalizadas chegam a 100 %at, ou seja, há uma espessura mensurável de NbN puro na camada de NbN e uma espessura mensurável de CrN puro na camada de CrN. No caso do recobrimento com periodicidade de 4 nm, as diferenças médias composicionais são de, aproximadamente, 80 %at do elemento cromo e do elemento nióbio nas camadas individuais de CrN e NbN, respectivamente. Estes resultados podem ser relacionados com a contaminação cruzada durante a deposição do recobrimento de NbN/CrN.

A espessura da periodicidade por EELS foi inferior à medida pelo MET (tabela 5), e a explicação mais plausível é que a imagem de MET é adquirida em, aproximadamente, 1 segundo; a imagem de SMET é adquirida em, aproximadamente, 20 segundos. As análises de EELS duram mais que uma hora.

Apesar de se aplicar o corretor para evitar descolamento (drift correction) nas medidas, certamente este não é perfeito. Uma vez que todas as camadas ficaram menores, fato que concorda com o desvio no deslocamento, pois um deslocamento em qualquer direção (exceto o totalmente paralelo a camada) gera um vetor residual na direção perpendicular da camada, que por sua vez reduz o seu tamanho. Outro ponto a se notar é que a redução do tamanho da camada, não é constante para todas as periodicidades, variou de medida para medida, ou seja, variou do quanto a amostra nas diferentes periodicidades estava se deslocando na medida específica e não em uma única medida, o que é condizente com o desvio no descolamento.

Figura 74 – Concentrações relativas de Nb (azul) e Cr (marrom) na direção de crescimento do recobrimento de NbN/CrN para as periodicidades de 4 nm, 7,5 nm, 10 nm e 20 nm.

Fonte: O Autor.

8.2 CAMPO DE TENSÕES

8.2.1 Premissas para o modelamento de elementos finitos

Um modelo elástico linear foi desenvolvido usando o software de elementos finitos COMSOL 5.2. O modelo consiste de retângulos 2D representando camadas individuais de NbN e CrN. A espessura total da multicamada foi estabelecida em 40 nm e a largura em 200 nm; a espessura das camadas individuais variou de acordo com as dimensões medidas no microscópio eletrônico de transmissão (tópico 6.3.1). Elementos triangulares de 0,3 nm (totalizando 640.000 elementos) foram selecionados para a região da multicamada, como mostrado na figura 75, buscando a melhor relação tempo x estabilização de resultado. O vértice inferior esquerdo do modelo foi fixado para restringir qualquer movimento e todos os outros vértices estão livres de tensão de forma que deformações são permitidas.

Figura 75 – Geometria em malha usando elementos triangulares.

Fonte: O Autor.

A figura 75 apresenta em (a) o modelo retangular 2D representando a seção do recobrimento de NbN/CrN e em (b) a geometria em malha formada por elementos triangulares de 0,35 nm.

Para as tensões de modelagem no recobrimento multicamadas de NbN/CrN, os parâmetros de rede das camadas puras de NbN e CrN foram considerados pelos valores indicados nos cartões ICDD #38-1155 e #11-65, respectivamente. Estes valores estão alinhados com o que foi medido nas camadas individuais de NbN e CrN, difratograma da figura 31 – tópico 6.1.1. Os parâmetros de rede são 0,439 nm para a fase NbN e 0,415 nm para a fase CrN. O parâmetro de rede na interface coerente é o valor médio entre os parâmetros de rede das camadas individuais, 0,425 nm. Este valor corresponde com a posição do pico central nos difratogramas para as periodicidades estudadas (ver figura 58). O módulo de elasticidade das camadas puras de NbN e CrN foram tomados como 348 GPa (CHEN *et al.*, 2005) e 245 GPa (SUE *et al.*, 1994), respectivamente. A composição química ao longo da espessura do recobrimento foi fornecida pelos resultados de EELS (tópico 8.1) sendo que a soma da concentração dos componentes C_{NbN} e C_{CrN} no interior de cada camada é dada pela eq. (5):

$$C_{NbN} + C_{CrN} = 100\% \quad (5)$$

As tensões coerentes intrínsecas devidas ao desenvolvimento de tensões de coerência (diferença de parâmetro de rede) foram calculadas baseadas na variação linear dos parâmetros de rede com a composição química, de acordo com a Lei de Vegard e a regra das misturas uma vez que estes materiais têm a mesma estrutura e tamanho de átomos similares (DENTON; ASHCROFT, 1991). Ou seja, os resultados de EELS mostram a variação da composição química dos elementos Cr e Nb na direção perpendicular às interfaces. Este resultado é traduzido pela variação do espaçamento interplanar ao longo das camadas dado pela diferença do parâmetro de rede do CrN e NbN assumindo a lei de Vegard, demonstrado pela eq. (6):

$$a_y = a_{NbN} * C_y^{NbN} + a_{CrN} * C_y^{CrN} \quad (6)$$

Onde, a_{NbN} e a_{CrN} são os parâmetros de rede das camadas puras de NbN e CrN, respectivamente, e a_y é o parâmetro de rede calculado em uma região particular da multicamada onde o parâmetro de rede é proporcional à concentração de cromo e nióbio naquele ponto, obtidos por EELS.

Da mesma forma, o módulo de elasticidade em uma região em particular da multicamada foi calculado usando a eq. (7) (CORDERO; CHRISTOPHER, 2015):

$$E_y = E_{CrN} * C_y^{CrN} + E_{NbN} * C_y^{NbN} \quad (7)$$

Onde, E_{NbN} e E_{CrN} são o módulo de elasticidade das camadas puras de NbN e CrN, respectivamente; e E_y é o módulo de elasticidade calculado em uma região em particular da multicamada.

Para calcular a deformação, foi aplicada a condição da diferença do parâmetro de rede num determinado ponto em relação à deformação aplicada no parâmetro de rede da interface, podendo ser calculado pela eq. (8).

$$\varepsilon_y = \frac{a_y - a_{int}}{a_{int}} \quad (8)$$

Onde, a_{int} é o parâmetro de rede da interface de NbN/CrN e ε_y é a deformação calculada num ponto particular da multicamada, na direção do eixo Y, direção de crescimento do recobrimento (ver figura 78). Desta forma, quando o parâmetro de rede da interface for maior que o parâmetro de rede de uma determinada posição da camada haverá compressão (-) e, quando menor, ocorrerá tração (+).

Pela Lei de Hook, a equação de proporcionalidade entre a tensão e a deformação é dada pela eq. (9):

$$\sigma_y = \varepsilon_y \times E_y \quad (9)$$

O modelo considera, ainda a relação constitutiva para materiais elásticos lineares isotrópicos com constantes de engenharia (Poisson e módulo de elasticidade), conforme matriz da eq. (10):

$$\begin{bmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \sigma_{xy} \end{bmatrix} = \frac{E}{(1+\nu)(1-2\nu)} \cdot \begin{bmatrix} 1-\nu & \nu & 0 \\ \nu & 1-\nu & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1-2\nu}{2} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \varepsilon_x \\ \varepsilon_y \\ \varepsilon_{xy} \end{bmatrix} \quad (10)$$

Os resultados das simulações foram analisados observando-se no eixo-Y as tensões geradas em direções ortogonais à superfície do recobrimento, ou seja, ao longo da espessura do recobrimento, como exemplifica a figura 76, para a periodicidade de 7,5 nm.

Figura 76 – Tensão ao longo da espessura de um recobrimento com periodicidade de 7,5nm, na direção x e z (direção de crescimento do recobrimento).

Fonte: O Autor.

A figura 77 mostra a variação da tensão ao longo da espessura dos recobrimentos com periodicidades de 20, 10, 7,5 e 4 nm. A tensão alcança valores máximos positivos (tensões de tração) no centro da camadas de NbN e a tensão é zero nas interfaces do recobrimento.

Figura 77 – Variação da tensão na direção ortogonal de crescimento do recobrimento de NbN/CrN para as periodicidades de 4 nm, 7,5 nm, 10 nm e 20 nm.

8.2.2 Correlação do campo de tensões e a dureza para as diferentes periodicidades

Com a diminuição da periodicidade, há uma redução na amplitude da tensão de coerência dentro das camadas de NbN e CrN (figura 77). A figura 78 é uma ilustração da variação da tensão ao longo de uma periodicidade do recobrimento de NbN/CrN:

Figura 78 – Representação esquemática da variação de tensão ao longo da espessura de uma periodicidade.

Fonte: O Autor.

Assumindo-se uma variação linear das tensões em função da espessura do recobrimento, o gradiente de tensão através da interface coerente e as camadas de NbN e CrN pode ser calculado usando as equações (11) e (12).

$$\operatorname{tg} \theta = \operatorname{GRAD} \sigma_{\text{COMP}} = \frac{\sigma_{\max}}{(e_{CrN})/2} \quad (11)$$

$$\operatorname{tg} \theta' = \operatorname{GRAD} \sigma_{\text{TRAT}} = \frac{\sigma'_{\max}}{(e_{\text{NbN}})/2} \quad (12)$$

Onde Θ e Θ' são os ângulos formados pela modulação da tensão (amplitude compressiva média e amplitude trativa média, respectivamente) com a espessura do recobrimento para as camadas de CrN e NbN, respectivamente (figura 78). O $\operatorname{GRAD} \sigma_{\text{COMP}}$ e o $\operatorname{GRAD} \sigma_{\text{TRAT}}$ são os gradientes da média das tensões máximas compressivas e trativas, respectivamente. A $\sigma_{\max}$ e a $\sigma'_{\max}$ referem-se à média das tensões máximas dentro da camada de CrN e de NbN, respectivamente, e EC é a espessura da camada individual.

A tabela 8 mostra as tensões trativas e compressivas máximas calculadas pelo modelo de elementos finitos no meio das camadas de CrN e NbN e os gradientes de tensão calculados para cada camada (NbN e CrN), usando as equações 11 e 12, e a somatória das tensões compressivas e trativas para as quatro periodicidades modeladas. Com a diminuição da periodicidade há diminuição das tensões máximas dentro das camadas individuais. Contudo, a diminuição da periodicidade leva a gradientes de tensão mais elevados na vizinhança da interface entre as camadas de NbN e CrN.

Tabela 8 – Média das tensões máximas dentro das camadas de NbN/CrN e o gradiente de tensões calculados para as quatro periodicidades.

Periodicidade (nm)	$\sigma'_{\max}$ (GPa)	$\sigma_{\max}$ (GPa)	$\operatorname{GRAD} \sigma_{\text{trat}}$ (GPa/nm)	$\operatorname{GRAD} \sigma_{\text{comp}}$ (GPa/nm)	$\operatorname{GRAD} \sigma_{\text{médio}}$ (GPa/nm)
20	11,42 (0,05)	-5,68 (0,03)	1,63	-0,44	2,07
10	9,19 (0,10)	-7,24 (0,14)	1,96	-1,27	3,23
7.5	8,29 (0,02)	-5,25 (0,27)	2,37	-1,28	3,65
4.0	6,82 (0,15)	-4,03 (0,08)	3,59	-1,92	5,51

Fonte: O Autor.

A figura 79 mostra a variação média dos gradientes de tensão para diferentes periodicidades. Uma diminuição contínua dos gradientes médios de tensão nas interfaces de NbN/CrN é observado com o aumento da periodicidade.

Figura 79 – Variação do gradiente médio de tensão nas interfaces de NbN/CrN com a espessura da bicamada.

Fonte: O Autor.

Embora as tensões de coerência geradas pela modulação química (ajuste do parâmetro de rede) sejam menores para os recobrimentos de menor periodicidade, os campos de tensões, gerados pelo gradiente da tensão, variam de maneira inversa, observando-se um aumento do gradiente de tensões com a diminuição da periodicidade.

Consequentemente, gradientes de tensões mais acentuados podem tornar os movimentos das discordâncias mais difíceis (CHU; BARNETT, 1995 e MOTT, 1940), quando estas se aproximam das interfaces coerentes do recobrimento de NbN/CrN. Quanto menor a periodicidade, maior são os gradientes de tensão desenvolvidos perto da interface, impondo maiores barreiras de tensões ao movimento das discordâncias.

Ligações coerentes dificultam o movimento das discordâncias, quando se considera a interação da tensão de coerência na interface com o campo de tensão elástica das discordâncias (MOTT *et al.*, 1940). Esse modelo também pode ser aplicado as estruturas de multicamadas, como reportado por Helmerson *et al.* (1987).

Cahn (1963) discutiu como as propriedades mecânicas de um cristal cúbico podem ser afetadas pela flutuação da composição química e consequente alteração

dos parâmetros de rede devido à coerência resultante da decomposição espinoidal. Cahn afirma que para a mesma amplitude, é importante se a modulação composicional é senoidal ou se aproxima de uma modulação quadrática (mudanças abruptas na composição). Usando esse raciocínio, não apenas as tensões máximas encontradas nas camadas de NbN e CrN têm um papel no endurecimento coerente do recobrimento, mas também os gradientes composicionais levam a gradientes de tensão à frente da movimentação das discordâncias. De acordo com as equações 11 e 12, para uma dada amplitude de tensão, o gradiente de tensão pode ser maior ou menor, dependendo da periodicidade do recobrimento multicamada. Ambos, o gradiente de tensão e a amplitude da tensão, podem afetar a dureza e, ambos devem ser investigados para prever as variações da dureza com a periodicidade.

9 CONCLUSÕES

Recobrimentos multicamadas nanoestruturados de NbN/CrN foram produzidas por PVD utilizando o processo de arco catódico. A espessura objetivada de 30 μm foi alcançada mantendo a homogeneidade da periodicidade ao longo de toda a espessura do recobrimento (variação menor que 7%).

Diferentes periodicidades foram produzidas (4 nm a 20 nm) variando-se a rotação da mesa e mantendo todos os três cátodos ligados (2 de Cr e 1 de Nb). A homogeneidade da periodicidade ao longo da seção transversal dos recobrimentos confirma que a taxa de deposição do CrN e do NbN nas diferentes periodicidades estudadas foram estáveis e que a rotação do substrato é uma variável determinante para esse controle.

Uma grande vantagem tecnológica advém desta metodologia, uma vez que todos os cátodos (nióbio e cromo) permanecem ligados durante o processo de deposição, otimizando a taxa de deposição e consequentemente reduzindo o custo de produção do recobrimento.

As periodicidades medidas nos diferentes recobrimentos por difração de Raios-X são similares às medidas por MET. Ao combinar as análises de MET e as análises de Raios-X de baixo e alto ângulo, conclui-se que esta última técnica é uma ferramenta útil e relativamente simples para a medição da periodicidade de recobrimentos multicamadas nanoestruturados.

As multicamadas de NbN/CrN crescem gerando grãos colunares formados epitaxialmente a partir do substrato. Estas estruturas colunares com a mesma orientação cristalográfica contêm em seu interior, a variação química das camadas CrN e NbN.

A rugosidade do recobrimento evolui com o crescimento da multicamada devido ao fato da acumulação de macropartículas. Quanto mais espesso é o recobrimento, menor é o paralelismo das camadas em relação ao substrato.

Apesar da presença de macropartículas causarem um desarranjo na regularidade das camadas (paralelismo em relação ao substrato), foi possível detectar a formação de picos satélites, na difração em alto ângulo, comprovando a regularidade da periodicidade ao longo da espessura do recobrimento de NbN/CrN, o alto grau de cristalinidade e a presença de interfaces coerentes.

O aumento de dureza observado para o sistema NbN/CrN, com a dureza máxima de 3200 HV para a periodicidade de 4 nm, está alinhado com o que é descrito na literatura para recobrimentos multicamadas depositados pelo processo *sputtering*, demonstrando que mesmo com as descontinuidades típicas da deposição por arco catódico foi possível alcançar vantagens com a combinação de estruturas de multicamadas nanoestruturadas.

A variação de periodicidade tem influência na carga crítica à delaminação e no coeficiente de atrito nos recobrimentos de NbN/CrN (medidos no teste de riscamento). O mecanismo, baseado na mobilidade das trincas com o aumento do número de interfaces e orientação cristalográfica são propostos para explicar os diferentes comportamentos.

A modulação composicional medida por EELS mostrou que quanto maior a velocidade de rotação da mesa durante a deposição do recobrimento menor foi a periodicidade, levando a maiores contaminações transversais durante a deposição. Contudo, mesmo na menor periodicidade, 4 nm, a modulação composicional e o aumento da dureza se mativeram.

Um Modelo de Elementos Finitos alimentado com resultados de modulação composicional medida por EELS permitiram cálculos da tensão residual intrínseca devida à diferença de parâmetro de rede entre NbN e CrN.

Quanto menor a periodicidade, menores são as tensões máximas no centro das camadas individuais de NbN e CrN. Contudo, maiores são os gradientes de tensão desenvolvidos perto da interface devido às tensões de coerência associadas, impondo maiores barreiras de tensões ao movimento das discordâncias.

Os resultados também sugerem a possibilidade de variação da taxa de deposição e a velocidade de rotação da mesa objetivando-se um controle mais fino das amplitudes composicionais máximas e dos gradientes de tensão, permitindo um melhor controle das propriedades mecânicas desses tipos de recobrimentos multicamada.

10 CONSIDERAÇÕES SOBRE A TÉCNICA DE ARCO CATÓDICO E SPUTTERING PARA RECOBRIMENTOS MULTICAMADAS DE NbN/CrN

Segue um breve resumo comparativo entre os processos de deposição por arco catódico e por *sputtering* e as principais diferenças na morfologia dos recobrimentos descritos na literatura e utilizados neste trabalho.

10.1 PROCESSO PVD

10.1 Técnica

- Literatura: *Sputtering* para a produção do recobrimento multicamadas, a camada de adesão é geralmente depositada por arco catódico ou HiPIMS;
- Tese: Arco Catódico; produção das multicamadas nanoestruturadas e da camada de adesão;
- Possível impacto: Arco catódico apresenta maior taxa de deposição (aproximadamente 3 vezes maior do que a técnica de *sputtering*). A produção de íons com elevada energia (50 – 150 eV) fornece um elevado fluxo para limpeza por arrancamento iônico e modificação da morfologia/propriedades do recobrimento pela alta mobilidade dos adatoms durante a deposição. As fontes de energia de baixa tensão, no arco catódico são atraentes do ponto de vista de segurança. Excelente aderência ao substrato devido à implantação iônica.

Com a utilização do arco catódico (íons de elevada energia) tem-se uma maior flexibilidade para:

- Redução do bias durante a deposição do recobrimento o que reduziria a tensão interna do recobrimento frente ao depositado por *sputtering*;
- Aumento da pressão total de processo garantindo um recobrimento estequiométrico sem impacto significativo na taxa de deposição; flexibilizando o controle da tensão interna do recobrimento;
- Efetiva implantação iônica para garantir a adesão do coating ao substrato;

- Produção de recobrimentos mais espessos com baixo impacto em custo. A taxa de deposição é, aproximadamente 3 vezes maior para o arco catódico ($3 \mu\text{m/h}$) em relação ao processo *Sputtering* ($\sim 1 \mu\text{m/h}$) (ARAUJO *et al.*, 2015).

10.1.1 Temperatura de deposição

- Literatura: 250°C a 450°C ;
- Tese: $\sim 400^\circ\text{C}$;
- Possível impacto: Baseado na literatura, a tensão residual do recobrimento depositado a baixas temperaturas (250°C) é maior que o recobrimento depositado a elevadas temperaturas (450°C), indicando que, em recobrimentos tribológicos, a deformação plástica ou algum processo de relaxamento dinâmico (por exemplo, a aniquilação de defeitos pontuais) está ocorrendo durante a deposição. Outra explicação possível é que a principal origem da tensão de compressão é devido a defeitos pontuais causados pela incorporação de argônio e nitrogênio em vazios tetraédricos do reticulado durante a deposição. Esses defeitos puntiformes produziram maiores esforços de compressão.

A altas temperaturas de deposição ($\sim 400^\circ\text{C}$), a relaxação térmica toma lugar, aniquilando os defeitos puntiformes causados pela incorporação do nitrogênio (uma vez que o Ar é estável até 600°C).

Em baixas temperaturas de deposição ($< 300^\circ\text{C}$), no processo *sputtering*, o plano preferencial é o (111), que para a estrutura cfc tem uma das menores densidades atômicas ((200) com $4,0 \text{ at}/\text{a}^2$, (220) com $2,83 \text{ at}/\text{a}^2$ e (111) com $2,31 \text{ at}/\text{a}^2$) (LEWIS, *et al.* 2006). O que dificulta o deslizamento dos planos, diminuindo a resistência à delaminação coesiva.

No caso da deposição por arco catódico à temperatura de $\sim 400^\circ\text{C}$ o plano preferencial é o (200), provavelmente devido a alta mobilidade dos átomos adsorvidos (adatoms).

10.1.2 Morfologia do recobrimento

- Literatura: Crescimento colunar. Se o recobrimento é produzido por ABS (ARC Bond Coating), há presença de macropartículas na camada de aderência. Se o recobrimento é produzido por HIPIMS + *sputtering*, não é detectado a presença de macropartículas na camada de aderência;
- Tese: Crescimento colunar fino e presença de macropartículas na camada de aderência e no recobrimento de NbN/CrN;
- Possível impacto: A principal desvantagem da evaporação por arco é a ejeção de macropartículas, que, em geral, aumenta a rugosidade do recobrimento. Contudo, a escolha do recobrimento de CrN/NbN é propícia para o processo PVD de arco catódico porque o Nb tem baixa capacidade térmica e elevada temperatura de fusão, o que gera menos e menores macropartículas (quanto maior a macro-partícula mais longe está da forma esférica) se comparado a um recobrimento de CrN.

O recobrimento de NbN/CrN produzido por arco catódico apresenta crescimento colunar através das sub-camadas e ligações coerentes evidenciadas pelos picos satélites e reflexões em baixo ângulo na difração de Raios-X (difração dinâmica). A espessura das colunas são de 50 nm a 100 nm e não foi detectado vazios entre elas. No caso do processo *sputtering*, a literatura descreve a presença de vazios entre as colunas o que poderia acarretar numa redução na performance do recobrimento com relação ao desgaste e resistência à corrosão.

10.2 RECOBRIMENTO

10.2.1 Espessura

- Literatura: < 7 μm ;
- Tese: 6 - 30 μm ;
- Possível impacto: O processo *sputtering* tem três grandes limitações para construir camadas espessas:
 - A relativa baixa aderência coesiva/adesiva devido a baixa energia dos íons;

- A contaminação do alvo que reduz a taxa de deposição;
- Decréscimo da periodicidade das multicamadas a uma razão de aproximadamente 25%. Esta redução da periodicidade é justificada pelo envenenamento do alvo e pela aumento da textura (111) com o aumento da espessura do recobrimento (MUNZ et al. 2001).

As elevadas taxas de deposição típicas do processo de arco catódico e os parâmetros de deposição selecionados neste trabalho permitiram a deposição de recobrimentos com espessura superior a 20 μm , para o recobrimento multicamada de NbN/CrN (abaixo de 7 μm) (ver tabela 1). A deposição de recobrimentos com elevadas espessuras (> 20 μm) pode ser determinante em algumas aplicações, por exemplo, em componentes de motores de combustão interna, nos quais estão associados com as operações ao longo de períodos de tempo prolongados (WARKENTIN *et al.*, 2007 e TOMANIK; FERRARESE, 2006).

10.2.2 Dureza

- Literatura: 1500 – 4000 HV (os recobrimentos mais duros têm as menores periodicidades e as espessuras não ultrapassam 4 μm);
- Tese: 2000 – 3200 HV.

No arco catódico, a redução de 20 nm para 4 nm não mostra o pico da dureza, mas um aumento gradativo da dureza. A literatura mostra comportamento similar para o recobrimento de NbN/CrN na periodicidade estudada de 4 nm. Outras periodicidades não são exploradas para este recobrimento de NbN/CrN.

10.2.3 Estequiometria

- Literatura: Estequiométrico e sub-estequiométrico (NbN e CrN).

Recobrimentos estequiométricos apresentam as melhores propriedades (maior resistência ao desgaste e corrosão, maior carga de delaminação no teste de riscamento, menores tensões residuais e maior aderência ao substrato). À partir de 2005, apenas os recobrimentos estequiométricos de NbN/CrN são explorados.

- Tese: Estequiométrico (CrN e NbN);

- Possível impacto: O Arco catódico apresenta uma maior liberdade para formação de estruturas estequiométricas, podendo-se trabalhar com pressões mais elevadas sem impacto na taxa de deposição, devido a elevada energia dos íons em relação ao processo *sputtering*.

10.2.4 Orientação cristalográfica

- Literatura: Texturização (111) para bias menores que -50V e (200) para valores de bias maiores. A maioria dos artigos utilizam bias de -70V a -95V onde a orientação (200) predomina;
- Tese: elevada textura (200).

Possível impacto: Elevada texturização, no caso do arco catódico, teria os menores valores de desgaste e coeficientes de atrito. Em texturização elevada, o recobrimento se comportaria como um único cristal já que as multicamadas em colunas adjacentes estão quase completamente alinhadas permitindo um fácil cisalhamento entre os planos adjacentes (baixo coeficiente de atrito) (LEWIS *et al.*, 2006).

10.2.5 Periodicidade

- Literatura: 2,4 - 7,4 nm (recobrimentos de NbN/CrN). Para outros recobrimentos multicamadas nanoestruturadas há estudos com periodicidades entre 2 nm e 450 nm;
- Tese: 4 – 20 nm;
- Possível impacto: Literatura – Num mesmo recobrimento, a periodicidade tende a diminuir com o aumento da espessura do recobrimento, devido ao envenenamento do cátodo (MUNZ *et al.*, 2001). Aumento do bias aumenta o *sputter* (arrancamento) no recobrimento durante o crescimento - típico de -75 V mas podendo chegar a -150 V. A periodicidade aumenta de 3,4 para 7,4 nm quando o fluxo de N₂ diminui. Conforme descrito por Lewis *et al.* (2006), o recobrimento multicamadas de NbN/CrN foi produzido pela combinação do processo arco catódico (Camada de aderência – Cr metálico) e *sputtering* (recobrimento multicamadas – NbN/CrN) em diferentes voltagens de bias e

constatou-se que durante o crescimento do recobrimento, a periodicidade das multicamadas decrescia, em todos os bias utilizados, a uma razão de aproximadamente 25%;

- Conclusão: No processo sputtering a periodicidade é dependente da espessura do filme, nível de envenenamento do cátodo, valores de bias e pressão parcial do gás reativo;
- TESE: O Arco catódico é menos sensível às características acima citadas do que o processo *sputtering*. Para camadas de 30 μm , a periodicidade variou ao longo do recobrimento de 1 a 7%. A consistência da periodicidade ao longo da espessura do recobrimento é resultado das características intrínsecas do arco catódico (alta energia dos íons, elevada mobilidade dos átomos adsorvidos (adatoms)), efeito de envenenamento do cátodo desprezível e uso de tensões de polarização inferiores (-20 V, em comparação com -75 a -150 V do processo *sputtering*).

10.2.6 Tensão residual Modulação química

- Literatura: -1,5 a -4,0 GPa (Sub-estequiométrico apresenta tensão residual até 3 vezes maior que o recobrimento estequiométrico);
- Tese: (Não foi abordado - Adicionalmente, a medição da tensão residual pela difração de Raios-X tem restrições em recobrimentos fortemente texturizados). Avaliação preliminar mostra tensões ao redor de 1 GPa para o recobrimento com periodicidade de 4 nm;
- Possível impacto: O recobrimento produzido por arco catódico apresentaria menores valores de tensão residual por três motivos:
 - O aumento na voltagem do bias resulta num aumento da tensão residual. O recobrimento depositado por *sputtering* com menor tensão residual era estequiométrico e com um bias de -75V. O nível de bias neste trabalho é de -20 V;
 - A temperatura de deposição está no limite superior do que é encontrado na literatura;
 - A maior mobilidade dos adatoms e os elevados níveis de texturização do recobrimento reduziram a tensão residual.

10.2.7 Modulação química

- Literatura: A maioria dos resultados é baseada em análises de GDOES e EDS com baixa precisão para periodicidades na ordem de poucos nanômetros. Também é utilizada interpretação de difratogramas de Raios-X (difração dinâmica) para estimar a modulação química. Os resultados disponíveis de EELS foram empregados em recobrimento depositados com três eixos de rotação; a modulação composicional persiste em recobrimentos com periodicidade ao redor de 4 nm;
- Tese: Resultados de EELS mostram que a modulação química persiste até a periodicidade de 4 nm e que há uma contaminação cruzada uma vez que todos os cátodos estão ligados ao mesmo tempo; Foi possível avaliar a modulação composicional para diferentes periodicidades e também em recobrimentos depositados com dois eixos de rotação;
- Possível impacto: Multicamadas de nitretos de NbN e CrN são isoestruturais e mutuamente miscíveis. Assim, a mistura dos componentes é provável de acontecer durante o processo de deposição, levando a gradientes de composição. O grau da mistura é uma função das condições da deposição, particularmente em relação a contaminação transversal entre os cátodos durante o processo (LLOYD *et al.*, 2005 e ZHOU, 2007). Qualquer contaminação das camadas de NbN e CrN devido a contaminação cruzada foi insuficiente para eliminar a modulação composicional.

10.2.8 Teste de Riscamento

- Literatura: Carga crítica de delaminação na ordem de 45 MPa ((Mesma base comparativa deste trabalho (deposição por Arco Catódico)));
- Tese: Carga crítica de delaminação entre 80 e 105 MPa, da maior para a menor periodicidade, respectivamente;
- Possível Impacto: O arco catódico tem reconhecida resistência adesiva devido à possibilidade de implantação iônica. Contudo, há uma vulnerabilidade devido às macropartículas. Há indícios que as

macropartículas estão bem aderidas à matriz do recobrimento. Adicionalmente, na literatura, a resistência adesiva tem sido melhorada pela utilização do Arco catódico ou recentemente, pelo processo HiPIMS. Também, os maiores valores de carga crítica para a delaminação ocorreram nos recobrimentos com elevada texturização (neste caso, predominância do plano (200));

10.2.9 Teste de Riscamento (Coeficiente de atrito)

- Literatura: Conforme descrito por Hovsepiian *et al.* (1999 e 2001) e Lewis *et al.* (2006), CrN/NbN depositado por arco catódico apresentou metade do valor de coeficiente de atrito comparado ao mesmo recobrimento depositado por ABS (Arc Bond Sputtering) com elevado bias (-150 V). Isto foi justificado porque estes recobrimentos apresentam uma forte texturização levando a conclusão que recobrimentos fortemente texturizados apresentam os menores valores de desgaste e coeficientes de atrito (HOVSEPIAN *et al.*, 2005);
- Tese: O coeficiente de atrito do recobrimento de NbN/CrN com periodicidade de 20 nm foi maior do que nas outras periodicidades estudadas que apresentaram valores similares entre si (4 nm a 10 nm). Com excessão do recobrimento de periodicidade de 20 nm (textura (200)/(111) = ~1) as outras periodicidades apresentaram forte textura (200);
- Possível Impacto: Como a textura é elevada, o recobrimento se comportaria como um único cristal onde as multicamadas em colunas adjacentes estão quase completamente alinhadas permitindo um fácil cisalhamento entre os planos adjacentes durante a medição do atrito (KADLEC *et al.*, 1990).

REFERÊNCIAS

- ARONSON, A. J.; CHEN, D.D.; CLASS W. H. **Preparation of titanium nitride by a pulsed D.C. magnetron reactive deposition technique using the moving mode of deposition.** Thin Film Solids, 1980. 72 v. 535-540p.
- ACHTERT, J.; ALTRICHTER, B.; JÜTTNER, B.; PECH, P.; PURSCH, H.; REINER, H. D.; ROHRBECK, W.; SIEMROTH, P.; WOLFF, H. **Influence of surface contaminations on cathode processes of vacuum discharges:** Beitr. Plasma phys, 1977. 17 v. 419-431 p.
- ADAMIK M., BARNA P.B., TOMOV I. **Columnar structures in polycrystalline thin films developed by competitive growth.** Thin Solid Films. 1998. 64–68 p.
- AHARONOV, R.R.; COLL, BERNARD F.; FONTANA, RAYMOND P. **Properties of Chromium nitride coatings deposited by cathodic arc evaporation.** Surface and Coating Technology. 61. ed. 1993. 223-226 p.
- AKSENOV, I. I.; BELOUS, V. A.; PADALKA, V. G. **Apparatus to rid the plasma of a vacuum arc of macroparticles.** Instrum. Exp. Tech, 1978. 21 v. 1416-1418 p.
- ANDERS, A. **Approaches to rid cathodic arc plasma of macro- and nanoparticles:** A review. Surf. & Coat. Technol, 1999. 120-121 v. 319-330 p.
- _____. **Cathodic arcs:** Lawrence Berkeley National Laboratory. 2003. Disponível em:<<http://escholarship.org/uc/item/5km1m68m>>. Acesso 16 Fev. 2014.
- _____. **Physics of arcing, and implications to sputter deposition.** Proceedings of the 5th ICCG. Saarbruecken, 2004.
- _____. **Plasma and Ion assistance in physical vapor deposition: An Historical perspective.** Presented at the 50th SVC TechCon. 2007 Summer Bulletin. 2007. 44-52 p.
- _____. **Discharge Physics of High Power Impulse Magnetron Sputtering.** Submitted to Surface Coating Technology – 2011. Disponível em:<<http://www.escholarship.org/uc/item/7n41725b>>. Acesso: 23 Fev. 2014.
- _____. **Deposition rates of high power impulse magnetron sputtering: Physics and economics.** J. Vac. Sci. Technol. a. 28. p. 783–791.
- ANDERS, S.; et al. **On the macroparticle flux from vacuum arc cathode spots.** IEEE Trans. Plasma Sci. ed. 21, p. 440-446, 1993.
- ANDERS, A. BROWN, I.G, DICKINSON, M.R. MACGILL, R.A. **Ion charge state distributions in high current vacuum arc plasmas in a magnetic field** IEEE Trans. Plasma Sci. ed. 3, v.24, p. 1174-1183, 1996.

ANDERSON, P. M.; LI, C. **Hall-Petch relations for multilayered materials.** Nanostructured Materials, v. 5, a. 3, p. 349-362, 1995.

ARAUJO, J.A. **Piston ring with CrN coating for internal combustion engine.** EP2297373B1 - WO2009/155677. 26 jun. 2008.

ARAUJO, J.A.; SARABANDA, J.L.M.; Banfield, R.R.; Marques, G.A. **Piston ring with CrN coating for internal combustion engine.** EP2162649B1 – US2009/0278320. 16 jun. 2007.

ARAUJO, J. A.; MARQUES, G. A. **Engineered PVD Coatings for Piston Rings application:** Society of Vacuum Coaters. Spring Buletim, p. 46-52, 2012.

ARAUJO, J.A.; SOUZA, R.M.; ARAUJO, G.M.; TSCHIPTSCHIN, A. P. **Effect of Periodicity on Hardness and Scratch Resistance of CrN/NbN Nanoscale Multilayer Coating Deposited by Cathodic Arc Technique.** WEAR. v. 330-331, p. 469-477, 2015.

ARAUJO, J.A.; SOUZA, R.M.; TSCHIPTSCHIN, A. P.; LIMA, N.B. **Structure of CrN/NbN Nano-scale Multilayer Coating Deposited by Cathodic Arc Technique.** 41st International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films. ICMCTF_2014-D-14-00180, submitted.

ASM Materials Engineering Dictionary. ASM Handbook: ASM International, 1994.

ASTM Standard G171 (03) – **Standard Test Method for Scratch Hardness of Materials Using a Diamond Stylus.** 2002.

BALHAUSE, P.; HENSEL, B.; ROST, A.; SCHUSSLER, H. **CrNx: A hard coating for corrosion and wear resistance.** Materials Science and Engineering. ed. 163, p. 193-196, 1993.

BARNA, P. B.; ADAM, M. **Fundamental structure forming phenomena of polycrystalline films and the structure zone models.** Thin Solid Films. ed. 317, p. 27-33, 1998.

BEHRISCH, R. (ed.), in: **Sputtering by Particle Bombardment I:** Topics in Applied Physics. Springer-Verlag/New York, v. 47, 1981.

BEMPORAD, E.; PECCHIO, C.; DE ROSSI, S.; CARASSITI, F. **Characterization and wear properties of industrially produced nanoscaled CrN/NbN multilayer coating.** Surface and Coatings Technology. v. 1, n. 3, p. 319-330, 2004.

BENKAHOUL, M.; MARTINEZ, E.; KARIMI, A.; SANJINÉS, R., LÉVY, F. **Structural and mechanical properties of sputtered cubic and hexagonal NbN_x thin films.** Surface and Coatings Technology. v. 180-181, p. 178-183, 2004.

BERGMAN, C. **Arc plasma physical vapor deposition.** 28th Annual SVC Technical Conference, Philadelphia/PA, p. 175-191, 1985.

BILEK, M. M. M.; YIN, Y.; MCKENZI, D. R. **A study of filter transport mechanisms in filtered cathodic vacuum arcs.** IEEE Trans. Plasma Sci. v. 24, p. 1165-1173, 1996.

BOLDO E.M. **Estudo de filmes finos e multicamadas metálicas por difratometria de Raios-X.** Dissertação de Mestrado. 2000. UFSC. Cap. 2.

BROWN, I.G.; FEINBERG, B.; GALVIN, J.E. **Multiply stripped ion generation in the metal vapor vacuum arc.** J. Appl. Phys. v. 63, p. 4889-4900, 1988.

BOWEN, D. K.; HALL, C. R. **Microscopy of Materials.** London: The Mcmillan Press Ltd. 1975, 145-206 p.

BOXMAN, R. L. **Recent development in vacuum arc deposition.** IEEE Trans. of Plasma Sci. v. 29, p. 762-767, 2001.

BOXMAN, R.L.; VEPREK, S.; ZHITOMIRSKY, V.; RAVEH, A. **Superhard Coatings.** SVC bulletin, 2007.

BURNETT, P. J.; RICKERBY, D. S. **The relationship between hardness and scratch adhesion.** Thin Solid Films. ed. 54, p. 403-416, 1987.

_____. **The scratch adhesion test: an elastic-plastic indentation analysis.** Thin Solid Films. ed. 157, p. 233-254, 1988.

CAHN, J. W. **Hardening by spinodal decomposition.** Acta Met. v. 11, p. 1274-1282, 1963.

CAMMARATRA, R.C. **Artificially multilayered materials in Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications,** ed. by A.S Edelstein, R.C Cammaratra – Taylor & rancis - Second Edition, Cap.6 1996. 114p.

CAMERON, D. C.; AIMO, R.; WANG, Z. H.; PISCHOW, K. A. **Structural variations in CrN_NbN superlattices.** Surface and Coatings Technology. v. 142-144, p. 567-572, 2001.

CANSEVER, N. **Properties of niobium nitride coatings deposited by cathodic arc physical vapor deposition.** Thin Solid Films 515. 2007. 3670–3674 p.

CAWLEY, J.; TITCHMARSH, J.M.; DONOHUE, L.A. **Investigation of elemental distributions in TiAlN-ZrN multi-layers using analytical transmission electron microscopy.** Surf. Coat Techno. ed. 86-87, p. 357-363, 1996.

CELIS, J.; ROOS, J. R.; VANCOILLE, E.; BOELEN, S. EBBERINK, J. **Ternary (Ti,Al)N and (Ti,Nb)N Coatings Produced by Steered Arc Ion Plating:** Metal Finishing. 1993. 9-19 p.

CESCHINI, L.; LANZONI, E.; MARTINI, C.; PRANDSTRALLER, D.; SAMBOGNA, G. **Comparison of dry sliding friction and wear of Ti6Al4V alloy treated by plasma electrolytic oxidation and PVD coating,** WEAR 264. 2008. 86–95p.

CHANDLER, J. A. **X-ray Microanalysis in the Electron Microscope**. Amsterdam, Holland: Elsevier/North Holland Biomedical Press, 1977.

CHAWLA, V.; HOLEC, D.; MAYRHOFER, P.H. **Interfacial coherency stress distribution in TiN/AlN bilayer and multilayer films studied by FEM analysis**. Computational Materials Science 55. 2012. 211–216p.

CHEN, X.J.; STRUZHKIN, V.V.; WU, Z.; SOMAYAZULU, M.; QIAN, J.; KUNG, S.; CHRISTENSEN, A.N.; ZHAO, Y.; COHEN, R.E.; MAO, H.; HEMLEY, R.J. **Hard superconducting nitrides**. Appl. Phys. Lett. 2005. 3198-3201p.

CHERNS, D. **High-resolution transmission electron microscopy of surfaces and interfaces**. Treatise on Material Science and Technology. v. 27, p. 297-335, 1988.

CHRZAN, D.; DUTTA, P. **The effect of interface roughness on the intensity profiles of Bragg peaks from superlattices**. J. Appl. Phys. v. 59, p. 1504-1507, 1986.

CHU, X.; WONG, M. S.; SPROUL, W. D.; ROHDA, S. L.; BARNETT, S. A. **Deposition and properties of polycrystalline TiN/NbN superlattice coatings**. Journal Vacuum Science Technology. a. 10, p. 1604-1609, 1992.

CHU, X.; BARNETT, S. A.; WONG, M.S.; SPROUL, W.D. **Reactive unbalanced magnetron sputter deposition of polycrystalline TiN/NbN superlattice coatings**. Surf. Coat. Technol. ed. 57, p. 13-18, 1993.

CHU, X.; BARNETT, S. A. **Model of superlattice yield stress and hardness enhancements**. J. Appl. Phys. v. 77, p. 4403-4411, 1995.

CLEMENS, B.M.; KUNG, H.; BARNETT, S.A. **Structure and strength of Multilayers**. MRS Bulletin. February/1999. 20-26p.

CORDERO, Z.C.; CHRISTOPHER, S.A. **Phase strength effects on chemical mixing in extensively deformed alloys**. Acta Materialia. ed. 82, p. 123-136, 2015.

CREASEY, S.; MUNZ, W. D.; SMITH J., LEWIS D. B. **SEM image analysis of droplet formation during metal ion etching by a steered arc discharge**. Surf. Coat. Technol 97. p. 163-175, 1997.

CROSIER, P.A. **Quantitative elemental mapping of materials by energy-filtered imaging**. Ultramicroscopy, v. 58, n. 2, p. 157-174, 1995.

CSM. **Princípio do Instrumento**. [s.d.]. Disponível em: <<http://www.csm.org>>. Acesso: 19 Jan. 2014.

CULLITY, B. D. **Elements of X-ray Diffraction**. Addison-Wesley Publishing Company. 1978. 10 cap.

DAALDER, J. E.; **Components of cathode erosion in vacuum arcs**: J. Phys. D: Appl. Phys. v. 9, p. 2379-2395, 1976.

DAVIS, W. D.; MILLER, H. C. **Analysis of the electrode products emitted by dc arcs in a vacuum ambient**. J. Appl. Phys. v. 40, p. 2212-2221, 1969.

_____. **Cathode-spot arc coatings: Physics, deposition and heating rates, and some examples**. J Appl Phys. v. 52, p. 151-163, 1981.

DENNIS, T. Q. **Twenty-Five Years of PVD Coatings at the Cutting Edge**. Fall Bulletin, Society of Vacuum Coaters. p. 17-22, 2007.

DENTON, A. R.; ASHCROFT, N. W. **Vegard's law**. Phys. Rev. a. 43, n. 6, p. 3161-3164, 1991.

EGERTON, R. F. in: **Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope**, 3th Ed. ISBN 978-1-4419-9582-7. New York: Plenum Press, 2011. .347–352p.

EGERTON, R. F. **Electron energy-loss spectroscopy in the TEM**. Rep. Prog. Phys. 72. V.1. 2009. Rep. Prog. Phys. v. 1, n. 72, 2009.

EGERTON, R. F. **Limits to the spatial, energy and momentum resolution of electron energy-loss spectroscopy**. Ultramicroscopy 107. v.8, p. 575-586, 2007.

EHIASARIAN, A. P. **Development of PVD Coating process informed by plasma Diagnostics**. Tese de Doutorado. 2002.

EHIASARIAN, A. P.; HOVSEPIAN, P. Eh.; HULTMAN, L.; HELMERSSON, U. **Comparison of microstructure and mechanical properties of chromium nitride-based coatings deposited by high power impulse magnetron sputtering and by the combined steered cathodic arc/unbalanced magnetron technique**. Thin Solid Films. ed. 457, p. 270, 2004.

EHIASARIAN, A. P.; WEN, J. G.; PETRO, I. **Interface microstructure engineering by high power impulse magnetron sputtering for the enhancement of adhesion**. Journal of Applied Physics. ed. 101, p. 054301/1-054301/10, 2007.

FERRARESE, A.; BANFIELD, R.; TOMANIK, E. **High value PVD top ring for High Speed Diesel engines**". SAE Technical Paper. 2008-01. Detroit, USA. 2008. 07-93 p.

FRANK, P. **Industrial Impact of HIPIMS and HIPIMS+ Technology**. Hauzer for You. ed. 15, p. 12-16, 2009.

FRIEDRICH, C.; BERG, G.; BROSZEIT, E.; RICK, F.; HOLLAND, J. **PVD CrxN coatings for Tribological application on piston rings**. Surface and Coatings Technology. ed. 97, p. 661-668, 1997.

FULLERTON, E. E.; SCHULLER, I. K.; VANDERSTRAETEN, H. e BRUYNSERAEDE, Y. **Structural Refinement of superlattices from x-ray diffraction**. Phys. Rev. B. v.45, n. 6, p. 9292-9310, 1992.

GIACOVAZZO, C. **Fundamentals of Crystallography**. Oxford University Press. 1992. Cap 3 e 9.

GLADYSZEWSKI, G. **High resolution studies of interfacial effects by small and large angle x-ray diffraction**. Thin Solid Films. ed. 204, p. 473-484, 1991.

GOLDSTEIN, J. I., et al. **Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis**. ed. 2 New York: Plenum Press, 1992. Cap. 3.

GREENE, J. E.; SUNDGREN, J. E.; HULTMAN, L.; PETROV, I.; Bergstrom, D. B. **Development of preferred orientation in polycrystalline TiN layers grown by ultrahigh vacuum reactive magnetron Sputtering**. Appl. Phys. Lett. ed. 67, p. 2928-2930, 1995.

GRIES, T.; WULFHORST, B. **Improvement of fatigue resistance of PVD thin films for textile machines by finite element analysis**. Surface and Coating Technology. ed. 68-69, p. 500-506, 1994.

Hauzer for You – Magazine: **High Power Impulse Magnetron Sputtering (HIPIMS) technology**: How to implement efficiently on Industrial Scale. ed. 13, 2007.

Hauzer for You – Magazine: **Suitable for low temperature coatings**. ed. 16, 2010.

HELMERSSON, U; TODOROVA, S; BARNETT, S. A.; SUNDGREN, J.E.; MARKET, L. C.; GREENE, G. E. **Growth of single-crystal TiN/VN strained-layer superlattices with extremely high mechanical hardness**. J. Appl. Phys. n. 62, p. 481-486, 1987.

HERR W., MATTHES B., BROSZEIT E., MEYER M., SUCHENTRUNK R. **Fundamental properties and tribological wear behaviour of sputtered Cr-CrN coatings on light metals**. Surface Coating Technology. v. 57, p. 77-80, 1993.

HIRSCH, P. B.; HOWWIE, A.; NICHOLSON, R.B.; PASHLEY D.W; WHELAN M.J. **Electron microscopy of thin crystals**. London Butter Worths, Oxford, UK, 1965.

HOFER, F.; KOTHLEITNER, G.; REZ, P. **Ionization cross-sections for the L23-edges of the elements Sr to Mo for quantitative EELS analysis**. Ultramicroscopy 63. 1996. 239–245p.

HOLLECK, H.; SCHIER, V. **Multilayer PVD coatings for wear protection**. Surface and Coatings Technology, v. 76–77, p. 328-336, 1995.

HOLMBERG, K.; ANDERSON, Peter.; ERDEMIR, A. **Global Energy Consumption due to friction in passenger cars**. Tribology International. ed. 47, p. 221-234, 2012.

HOLMBERG, K.; LAUKKANEN, A.; RONKAINEN, H.; WALLIN, K.; VARJUS, S. **A model for stresses, crack generation and fracture toughness calculation in scratched TiN-coated steel surfaces.** Wear 254. 2003. 278-291p.

HOLY, V.; BAUMBACH, T. **Nonspecular x-ray reflection from rough multilayers.** Phys. Rev. B. 49. 1994. 10668-10675p.

HOVSEPIAN, P. Eh.; LEWIS, D.B.; MUNZ, W. D. **Recent progress in large scale manufacturing of multilayer/superlattice hard coatings.** Surface and Coatings Technology. ed. 133-134, p. 166-175, 2000.

HOVSEPIAN, P. Eh.; LEWIS, D. B.; MUNZ, W. D.; LYON, S. B.; TOMLINSON, M. **Combined cathodic arc/unbalanced magnetron grown CrN/NbN superlattice coatings for corrosion resistant applications:** Metallurgical coatings and thin films. Amsterdam, Netherland: Elsevier Science. v. 120-121, p. 535-541, 1999.

HOVSEPIAN P. Eh.; LEWIS, D. B.; MUNZ, W. D.; ROUZAUD, A.; JULIET, P. **Chromium nitride/niobium nitride superlattice coatings deposited by combined cathodic-arc/unbalanced magnetron technique.** Surface and Coatings Technology. v. 116, p. 727-734, 1999.

HOVSEPIAN, P. Eh.; SCHLOMER, B., SMITH, I.J., GREGORY, G.; MUNZ, W. D. **PVD CrN/NbN Superlattice Coatings to protect components used in the textile Industry.** 44th Annual Technical Conference Proceedings. 2001. 72-77 p.

HOVSEPIAN, P. Eh., MUNZ, W. D. **Advanced application tailored PVD coatings utilizing nanoscaled multilayer/superlattice structures.** 45th Annual Technical Conference Proceedings. 2002.

_____. **Recent progress in large-scale production of nanoscale multilayer/superlattice hard coatings.** Vacuum. v. 69, p. 27-36, 2003.

HOVSEPIAN, P. Eh.; LEWIS, D. B.; LUO, Q.; FARINOTTI, A. **Corrosion resistance of CrN/NbN superlattice coatings grown by various physical vapour deposition techniques.** Thin Solid Films. v. 488, p. 1-8, 2005.

HULTMAN, L.; ENGSTROM, U. C.; ODEN, M. **Mechanical and thermal stability of TiN/NbN superlattice of Thin Films.** Surface and Coatings Technology. ed. 133-134, p. 227-233, 2000.

HULTMAN, L.; ENGSTROM, U. C.; ODEN, M. BIRCH, J.; JOHANSSON M.; KARLSSON, L. **Review of the thermal and mechanical stability of TiN based thin films.** Z. Met. Kd. 1999. 803-813 p.

HULTMAN, L.; SUNDGREN, J. E.; GREENE, J. E. **Formation of polyhedral N₂ bubbles during reactive sputter deposition of epitaxial TiN(100) films.** J. Appl. Phys. ed. 66, p. 536-544, 1989.

ISO 14577. **Metallic materials: Instrumented indentation test for hardness and materials parameters:** Test method. 2002.

_____. **Metallic materials -- Instrumented indentation test for hardness and materials parameters.** Test method. ed. 4, 2007.

JACOBSSON, S.; et al. **Scratch Testing.** ASM Handbook – Friction, Lubrication and Wear Technology. v. 18, p. 430-437, 1992.

JENKINS R.; SNYDER, Robert L. **Introduction to X-ray Powder diffractometry.** John Wiley & Sons Interscience Publication. v. 138, 1996. Cap. 13.

JENNETT, N.; JOCOBS, R.; MENEVE, J. **Advances in adhesion measurement good practice: Use of a certified reference material for evaluating the performance of scratch test instrumentation.** Adhesion Aspects of thin films. v. 2, p. 179-193, 2005.

JINDAL, P.C.; QUINTO, D.T. **Load dependence of microhardness of hard coatings.** Surf. & Coat. Technol, v. 36, n. 3-4, p. 683-694, 1988.

JÜTTNER, B. **Erosion Craters and Arc Cathode Spots in Vacuum.** Plasma phys. v. 19, p. 19-25, 1979.

_____. **On the variety of cathode craters of vacuum arcs, and the influence of the cathode temperature**Physica B+C. v.114, p. 255-261, 1982.

KADLEC, S.; MUSIL, J.; VALVODA, V.; MUNZ, W. D.; PETERSEIN, H.; SCHROEDER, J. **TiN films grown by reactive magnetron sputtering with enhanced ionization at low discharge pressures.** Vacuum. v. 41, n. 7-9, p. 2233-2238, 1990.

KASHIWAGI, K.; MASUYAMA, A.; KOBAYASHI, K.; MURAYAMA, Y. **Chromium nitride films synthesized by radio-frequency reactive ion plating.** J. Vac. Sci. Tech. a. 4, p. 210-214, 1986.

KESAEV, I. G. **Laws governing the cathode drop and the threshold currents in an arc discharge on pure metals.** Sov. Phys. Techn. v. 9, p. 1146-1154, 1965.

KNUYT, G.; QUAHEYHAEGENS, C.; D'HAEN, J.; STALS, L. **A quantitative model for the evolution from random orientation to a unique texture in PVD thin film growth.** Thin Solid Films. ed. 258, p. 159-169, 1995.

KOCKER, G.; GROSS, T.; SANTNER, E. **Influence of the testing parameters on the Tribological behaviour of self-mated PVD-coatings.** Wear. ed. 179, p. 5-10, 1994.

KOEHLER, J. S. **Attempt to Design a Strong Solid.** 2.ed. *Physical Review A.* 1970. 547-551 p.

KOMURO, T.; OOYA, M.; IMAI, T. **Sliding members and a method of preparation thereof.** 17 aug. 1994.

KRIVANEK, O.L.; KUNDMANN M.K.; KIMOTO K. **Spatial resolution in EFTEM elemental maps**. J. Microscopy 180. 1995. 277-287p.

LAFFERTY, J. M. **Vacuum Arcs: Theory and Applications**. New York: Wiley, 1980. Cap. 1 e 3.

LAO, J.; SHAO, N.; MEI, F.; LI, G.; GU, M. **Mutual promotion effect of crystal growth in TiN/SiC TiN/SiC nanomultilayers**. Appl. Phys. Lett. ed. 86, p. 1-3, 2005.

LEHOCZKY, S.L.; **Retardation of Dislocation Generation and Motion in Thin-Layered Metal Laminates**. Phys. Rev. Lett. v. 41, n. 26, p. 1814-1818, 1978.

LEWIS D. B., LUO Q., HOVSEPIAN P. Eh., MUNZ. **Interrelationship between atomic species, bias voltage, texture and microstructure of nano-scale multilayers**. Surf. & Coat. Technol. v. 184, n. 2-3, p. 225-232, 2004.

LEWIS, D. B.; REITZB, D.; WÜSTEFELD, C.; OHSER-WIEDEMANNB, R.; OETTEL, H.; EHIASARIAN, A. P.; HOVSEPIANA, P. Eh. **Chromium nitride/niobium nitride nano-scale multilayer coatings deposited at low temperature by the combined cathodic arc/unbalanced magnetron technique**. Thin Solids Films. ed. 503, p. 133-142, 2006.

LIEBERMAN, M. A.; Lichtenberg, A. J. **Principles of Plasma Discharges and Materials Processing**. New York: John Wiley & Sons, Inc. 1994. 79 p.

LLOYD, S.J.; MOLINA-ALDAREGUIA, J.M.; CLEGG, W.J. **Structural characterization of TiN/NbN multilayers: X-ray diffraction, energy-filtered TEM and Fresnel contrast techniques compared**. Journal of Microscopy. v. 217, p. 241-259, 2005.

LUNEV, V. M.; PADALKA, V. G.; KHOROSHIKH, V. M. **Plasma properties of a metal vacuum arc.II**. Sov. Phys. Tech. Phys. v. 22, p. 858-861, 1977.

LUO, Q.; RAINFORTH, W.M.; MUNZ, W.D.. **TEM observations of wear mechanisms of TiAlCrN and TiAlN/CrN coatings grown by combined steered-arc/unbalanced magnetrondeposition**. Wear 225-229. 1999. 74–82 p.

MADAN A., YASHAR P., SHINN M., BARNETT S.A. **An X-ray diffraction study of epitaxial TiN/NbN superlattices**. Thin Solid Films 302. 1997. 147-154 p.

MARQUES, G., FERRARESE, A., TOMANIK, E., VATAVUK, J. **Piston Ring Tribological challenges on the Next Generation of Flex-fuel Engines**. SAE Int. J. Engines. v.3, p. 85-91, 2010.

MARTIN, P. J.; BOXMAN, R. L.; SANDERS, D. M. **Handbook of Vacuum Arc Science and Technology: Fundamentals and Applications**. Cap. 6, Noyes Publications (1995). 367-481 p.

MARTINI C.; CESCHINI L., **A comparative study of the tribological behaviour of PVD coatings on the Ti-6Al-4V alloy**, Tribol. Int. 44, 2011. 297–308 p.

MATTHEWS, J.W.; BLASKELEE, A.E. J. Cryst. Growth. ed. 27, p. 118-127, 1974.

MATTOX, D. M. **ASM Handbook**. ASM International. v. 5, p. 539-555, 1994.

_____. **Handbook of Physical Vapour Deposition (PVD) Processes**: Noyes Publications. 1998. Cap. 7 e 9.

_____. **The history of vacuum coating technology**. Society of Vacuum Coaters. 2002.

MAYRHOFER, P. H.; MITTERER, C.; HULTMAN, L.; CLEMENS, H. **Microstructural design of hard coatings**: Progress in Materials Science. 2006. 1032–1114 p.

MAYRHOFER, P.H.; WILLMANN, H.; MITTERER, C. **Oxidation kinetics of sputtered Cr–N hard coatings**. Surf. & Coat. Technol. ed. 146 –147, p. 222-228, 2001.

MEIDIA, H.; CULLISA, A.G.; SCHONJAHN, C.; MUNZ, W.D.; RODENBURG, J.M. **Investigation of intermixing in TiAlNyVN nanoscale multilayer coatings by energy-filtered TEM**. Surf Coat Tech. ed. 151-152, p. 209-213, 2002.

MENDIBIDE, C.; FONTAINE, J.; STEYER, P.; ESNOUF, C. **Dry sliding wear model of nanometer scale multilayered TiN/CrN PVD hard coatings**. Tribology Letters. v. 17, n. 4, p. 779-789, 2004.

MENDIBIDE, C.; FONTAINE, J.; STEYER, P.; GOUDEAU, P. **Improvement of the tribological behavior of PVD nanostratified TiN/CrN coatings – An Explanation**. Surf Coat Tech. 201. 2006. 4119-4124p.

MESSIER, R.; GIRI, A. P.; ROY, R. A. **Revised structure zone model for thin film physical structure**. Journal of Vacuum Science & Technology ed. 2, p. 500-503, 1984.

MIKOWSKI, A. **Propriedades Nanomecânicas e processos de fratura de materiais lamelares**, Tese apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Doutor, pelo Curso de Pós-Graduação em Física – Área de Superfícies, Interfaces e Filmes Finos, do Setor de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná. Orientador: Prof. Dr. Carlos Maurício Lepienski. – 2008

MILLS, D.L. **EELS history**. Appl. Phys. a. 87, p. 427-435, 2007.

MIRKARIMI, P. B.; HULTMAN, L.; BARNETT, S.A. **Enhanced hardness in lattice-matched single-crystal TiN/V_{0.6}Nb_{0.4}N superlattices**. Appl. Phys Lett. v. 57, p. 2654-2656, 1990.

MIRKARIMI, P. B.; HULTMAN, L.; BARNETT, S.A.; HUBBARD, K.M.; JERVIS, T.R. **Structure and mechanical properties of epitaxial TiN/V_{0.3}Nb_{0.7}N(100) superlattices**. J. Mater. Res. v. 9, n. 6, p. 1456-1467, 1994.

MOSS, T. S. (ed.), in: **Handbook on Semiconductors**. V. 4. North-Holland, New York, 1981. Cap. 3 e 4.

MOTT, N.F.; NABARRO, F.R.N. **An attempt to estimate the degree of precipitation hardening with a simple model**, Proc. Phys. Soc. (London). ed. 52, p. 86-93, 1940.

MOVCHAN, B. A.; DEMCHISHIN, A. V. **Study of the Structure and properties of thick vacuum condensates of Nickel, Titanium, Tungsten, Aluminum Oxide and Zirconium Oxide**. Phys. Met. Metalogr. 1996. 28-83 p.

MUNZ, W. D.; HAUSER, F. J. M.; SCHULZE, D.; BUIL, B. **A New Concept for Physical Vapor Deposition Coating Combining the Methods of Arc Evaporation and Unbalanced-Magnetron Sputtering**. Surf. Coat. Technol. 1991. 49-161 p.

MUNZ, W. D.; SCHULZE, D.; HAUZER, F. **A new method for hard coatings - ABS (arc bond sputtering)** Surf. Coat. Technol. v. 50, p. 169-178, 1992.

MUNZ, W. D.; SMITH J., LEWIS D. B., CREASEY S. **Droplet formation on steel substrates during cathodic steered arc metal ion etching**. Vacuum. v. 48, p. 473-481, 1997.

MUNZ, W. D.; DONOHUE, L.; HOVSEPIAN, P. E. **Properties of various large-scale fabricated TiAlN- and CrN-based superlattice coatings grown by combined cathodic arc-unbalanced magnetron sputter deposition**. Surface and Coatings Technology. ed. 125, p. 269-277, 2000.

MUNZ, W. D.; LEWIS, D. B.; HOVSEPIAN, P. E.; EHIASARIAN, A. **A Industrial scale manufactured superlattice hard PVD coatings**. Surface Engineering (UK). v. 17, n. 1, p. 15-27, 2001.

NARUSE, Y.; MIYAZAKI, S. **Process for manufacturing a Piston Ring**. US5618590. 5 jun. 1995.

OLIVER, W.C. and PHARR, G.M., **An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments** J. Mater. Res. v. 7, n. 6, p. 1564-1583, 1992.

ONER, C.; HAZAR, H.; NURSOY, M. **Surface properties of CrN coated engine cylinders**. Materials and Design. ed. 30, p. 914-920, 2009.

PARRAT, L.G. **Surface Studies of Solids by Total Reflection of X-Rays**. Phys. Rev. v. 95, n. 2, p. 359-367, 1954.

PAYNE, A.P., CLEMENS, B.M. **Influence of roughness distributions and correlations on x-ray diffraction from superlattices**. Physical Review. v. 47, n. 4, p. 2289-2300, 1993.

PAULI, M.; MALACHIAS, A.; WESTFAHL, H.; BETTINI, J.Jr.; RAMIREZ A.; HUANG, G.S.; MEI, Y.F.; SCHMIDT, O.G. **Study of roughness evolution and layer**

stacking faults in short-period atomic layer deposited $\text{HfO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ multilayers. J. Appl. Phys. 109. 2011. 063524_1 - 063524_7 p.

PECCHIO, C.; BEMPORAD, E.; DE FELICIS, D.; DE ROSSI, S.; CARASSITI, F. **Production of CrN/NbN superlattice coatings by cathode switching reactive cathodic arc evaporation.** Surface Treatment VI: 6th International Conference on Computer Methods and Experimental Measurements for Surface Treatment Effects. 2003. 61-70 p.

PELLEG, J.; ZEVIN, L. Z.; LUNGO, S. **Reactive sputter deposited TiN films on glass substrate.** Thin Solid Films. ed. 197, p. 117-128, 1991.

PETROV, I.; LOSBICHLER, P.; BERGSTROM, D.; GREENE, J. E.; MÜNZ, W. D.; HURKMANS, T.; TRINH, T. **Ion-assisted growth of $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}/\text{Ti}_{1-y}\text{Nb}_y\text{N}$ multilayers by combined cathodic-arc/magnetron-sputter deposition.** Thin Solid Films. v. 302, p. 179-192, 1997.

PETROV, I.; BARNA, P. B.; HULTMAN, L.; GREENE, J. E. **Microstructural evolution during film growth.** J. Vac. Sci. Technol. ed. 21, p. 117-128, 2003.

PHILIP, C.Y.; SPROUL, W.D. **Nanometer scale multilayered hard coatings.** Vacuum 55. 1999. 179-190p.

PILONE D., BERNABAI U. **Effect of substrate on wear performance of multilayer hard coating.** Surface Engineering. v. 24, n. 3, p. 193-197, 2008.

PULKER, H. K. **Coatings on Glass.** 2.ed. Amsterdam, Netherland: Elsevier Science, 1999.

PURANDARE, Y.P.; STACK, M.M.; HOVSEPIAN, P. Eh. **Velocity effects on erosion-corrosion of CrN/NbN superlattice PVD coatings.** Surface and Coatings Technology. v. 201, p. 361-370, 2006.

QUAEYHAEGENS, C.; KNUYT, G.; D'HAEN, J.; STALS, L. M. **Experimental study of the growth evolution from random towards a (111) preferential orientation of PVD TiN coatings.** Thin Solid Films. ed. 258, p. 170-173, 1995.

RAKHOVSKII, V. I. **Physical Foundations of Switching Electrical Current in Vacuum.** Moscow: Nauka, 1970.

RAMALINGAM, S.; QI, C. B.; KIM, K. **US 4,673,477:** Controlled vacuum arc material deposition, method and apparatus. 1987.

REED, S. J. B. **Electron Probe Microanalysis.** 2.ed. Cambridge University Press, 1993. Cap.6.

RECCO A. C., MUZART J.R.L, FONTANA L. C. **Deposição de Filmes de TiN e TiO por Triodo-magnetron sputtering.** Congresso brasileiro de engenharia e ciência dos materiais (CBECIMAT). 2002. 1333-1337 p.

REIMER L. **Transmission Electron Microscopy**. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany, 1984.

REIMER L. **Scanning Electron Microscopy – Physics of Image Formation and Microanalysis**. 2. Ed. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany, 1998.

REINHARD, C.; EHIASARIAN, A.P.; HOVSEPIAN, P.Eh. **CrN/NbN superlattice structured coatings with enhanced corrosion resistance achieved by high power impulse magnetron sputtering interface pre-treatment**. Thin Solid Films 515. 2007. 3685–3692p.

RHODE S. L., MUNZ, W.D. **Advanced Surface Coatings: a Handbook of Surface Engineering**, edited by D. S. Rickerby and A. Matthews, - Blackie & Sons Limited Glasgow and London. 1991. 93-129 p.

RODELSPERGER, K.; WOITOWITZ. H. J. **Airborne fibre concentrations and lung burden compared to the tumour response in rats and humans exposed to asbestos**. Analysis of occupational hygiene. 39.ed. Oxford: Pergamon-Elsevier Science, 1995. 715-725 p.

ROSSNAGEL, S. M.; CUOMO, J. J.; WESTWOOD, W. D. **Handbook of Plasma Processing Technology**. Park Ridge, New Jersey: Noyes Publications, 1990. Cap. 1.

ROTHER, B.; JEHN, H.A. **Calculations of industrial physical vapour deposition coating conditions examined in relation to (Cr, Ti)N deposition**. Surf & Coat Tech. ed. 62, p. 635-640, 1993.

SALAGEAN, E. E.; LEWIS, D. B.; BROOKS, J. S.; MUNZ, W. D.; PETROV, I.; GREENE, J. E. **Combined Steered Arc–Unbalanced Magnetron Grown Niobium Coatings for Decorative and Corrosion Resistance Applications**. Surf. Coat. Technol. 1996.

SARABANDA, J.L.M.; BANFIELD, R.R.; MARQUES, G.A. **Piston ring for internal combustion engine**. EP1963721B1 – WO2006/131801. 21 Dez. 2005.

SAVISALO T., LEWIS D.B., LUO Q., BOLTON M., HOVSEPIAN P.. **Structure of duplex CrN/NbN coatings and their performance against corrosion and wear**. Surf. Coat Technol. v. 202, p. 1661–1667, 2008.

SCHORSCH, P.; KOHL, H.; WEICKENMEIER, A.L. **Comparison of calculated and measured inelastic cross-sections for K-shell, L-Shell and M-Shell ionization**, Optik 994. 1995. 141-146p.

SCHÜLKE, T.; ANDERS, A.; SIEMROTH, P. **Macroparticle filtering of high-current vacuum arc plasmas**. IEEE Trans. Plasma Sci. v. 25, p. 660-664, 1997.

SCOTT, V. D.; LOVE, G.; REED, S. J. B. **Quantitative Electron-Probe Microanalysis**. 2.ed. Hertfordshire, England: Ellis Horwood Limited, 1995.

SEGMÜLLER, A.; BLAKESLEE, A. E. **X-ray diffraction from one-dimensional superlattices in GaAs_{1-x}P_x crystals**. J. Appl. Cryst. ed. 6, p. 19-25, 1973.

SERGICI, O.; RANDALL, N. **Scratch Testing of coatings**. Advanced Materials and Processes. 2006. (April 2006) 1-3.

SETOYAMA, M.; NAKAYAMA, A.; TANAKA, M.; KATAGAWA, N.; NOMURA, T. **Formation of cubic-AlN in TiN/AlN superlattice**. Surface and Coating Technology. ed. 86-87, p. 225-230, 1996.

SINGH, K.; BIDAYE, A. C.; SURI, A. K. **Magnetron sputtered NbN films with electroplated Cr interlayer**. Vacuum. v. 86, p. 267-274, 2011.

SINHA, S. K.; SIROTA, E. B.; GAROFF, S.; STANLEY, H. B. **X-ray and neutron scattering from rough surfaces**. Phys. Rev. B. 38. 1988. 2297-2312p.

SHINN, M.; HULTMAN, L.; BARNETT, S.A. **Growth, Structure and microhardness of epitaxial TiN/NbN superlattices**: J. Mater. Res. 7. ed. 4, p. 901–911, 1992.

_____. **Effect of superlattice layer elastic moduli on hardness**. Appl. Phys. Lett. ed. 64, p. 61-63, 1994.

SIEMROTH, P.; WENZEL, C.; KLIMES, W.; SCHULTRICH, B.; SCHÜLKE, T. **Metallization of sub-micron trenches and vias with high aspect ratio**. Thin Solid Films 308. v. 308-309, p. 455-459, 1997.

SMITH, D. L. **Thin-Film Deposition: principles and practice**. McGraw-Hill: USA, 1995. 616 p.

SPROUL W. D. **High Rate Reactive Sputtering Process Control Surface**. Coating Tech. v. 33, p. 73-81, 1987.

SPROUL, W. D.; RUDNIK, P. J.; LEGG, K. O.; MUNZ, W. D.; PETROV, J.; GREENE, J. E. **Reactive Sputtering in the ABS™ System**. Surf. Coat. Technol. 1993. 56-179 p.

SPROUL, W. D.; YASHAR, P.C. **Nanometer scale multilayered hard coatings**. Vacuum 55. 1999. 179-190 P.

STOBBS, W.M. **Electron materialography: Future Developments of Metals and Ceramics**. ed. by J. A. Charles, G. W. Greenwood and G. C. Smith. 1992. 279–292p.

STUEBER, M.; HOLLECK, H.; LEISTE, H.; SEEMANN, K.; ULRICH, S.; ZIEBERT, C. **Concepts for the design of advanced nanoscale PVD multilayer protective thin films**. Journal of Alloys and Compounds. ed. 483, p. 321–333, 2009.

SUE, J.; PERRY, A.J.; VETTER, J. **Young's modulus and stress of CrN deposited by cathodic vacuum arc evaporation**. Surf. Coat. Technol. ed. 68-69, p. 126-130, 1994.

TAKUMA, S. **Surface modification Technologies of Piston rings**. International Conference on Metallurgical coatings. IP918. 2007. 1-11 p.

TAVARES, Carlos José Macedo. **Caracterização estrutural e mecânica de multicamadas de TiN/ZrN depositadas por PVD**. Dissertação de Mestrado. Departamento de Física - Universidade do Minho. Portugal. 1997.

TAVARES, Carlos José Macedo. **Produção e caracterização de revestimentos nanoestruturados em multicamadas de TiAlN/Mo**. Tese de Doutorado. Universidade do Minho. Portugal. 2002.

TAVARES, C. J.; REBOUTA, L.; RIVIERE, J. P.; PACAUD, J.; GAREMB, H.; PISCHOW, K.; WANG, Z. **Microstructure of superhard (Ti,Al)N_yMo multilayers**. Thin Solid Films. ed. 398-399, p. 397–404, 2001.

TAVARES, C. J.; VIDRAGO, C.; REBOUTA, L.; RIVIERE, J. P.; BOURHIS, E. Le; DENANOT, M. F. **Optimization and thermal stability of TiAlN/Mo multilayers**. Surf. & Coat. Technol. ed. 200, p. 288–289, 2005.

THOMAS, O.; GERGAUD, P.; LABAT, S.; BARRALLIER, L.; CHARAI, A.; ALFONSO, C.; GILLES, B.; MARTY, A. **Residual Stresses in Metallic Multilayers**. Journal de Physique 111. v. 6, p. 125-134, 1996.

THORNTON, J. A. **Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings**. J. Vac. Sci. Technol. ed. 11, p. 666-670, 1974.

_____. **Magnetron sputtering: basic physics and application to cylindrical magnetrons**. J. Vac. Sci. Technol. ed. 15, p. 171-177, 1978.

_____. **The microstructure of sputter-deposited coatings**. J. Vac. Sci. Technol. ed. 4, p. 3059-3065, 1986.

TOMANIK, E.; FERRARESE, A. **Low friction ring pack for gasoline engines**. Proceedings of the ASME ICEF2006-1566, November, 2006, 5th-8th, Sacramento, USA.

TOMLINSON, M.; LYON, S.B.; HOVSEPIAN, P.E.; MUNZ, W.D. **Corrosion performance of CrN/NbN superlattice coatings deposited by the combined cathodic arc/unbalanced magnetron technique**, Vacuum 53 (1999) 117-121p.

TUNG, Simon C.; MCMILLAN, Michael L. **Automotive tribology overview of current advances and challenges for the future**: Tribology International. 2004. p. 517–536 p.

VAZ, F.; FERREIRA, J.; RIBEIRO, E.; REBOUTA, L.; LANCEROS-MENDEZ, S.; MENDES, J. A.; ALVES, E.; RIBEIRO, F.; MOUTINHO, I.; PISCHOW, K.; RIJK, J. de. **Influence of nitrogen content on the structural, mechanical and electrical properties of TiN thin films**. Surf. & Coat. Technol. ed. 191, p. 317– 323, 2005.

VEPREK, S. **The search for novel, superhard materials.** J. Vac. Sci. Technol. A V.17. N.5 p. 2401-2420. 1999

VYSKOCIL, J.; MUSIL, J. **Cathodic arc evaporation in thin film technology.** J. Vac. Sci. Technol. a. 10, p. 1740-1748, 1992.

WADSWORTH, I.; SMITH, I. J.; DONOHUE, L. A.; MÜNZ, W. D. **Thermal stability and oxidation resistance of TiAlN-CrN multilayer coatings.** Surf. & Coat. Technol. ed. 94-95, p. 315-321, 1997.

WANG, D.; OKI, Takeo. **The morphology and orientation of CrN films deposited by reactive ion plating.** Thin Solid Films. ed. 185, p. 219-230, 1990.

WANG, H. W.; STACK, M. M.; LYON, S. B.; HOVSEPIAN, P.; MUNZ, W. D. **Preferential erosive wear of droplet particles for cathodic arc/unbalanced magnetron sputtering CrN/NbN superlattice PVD coatings.** Journal of Materials Science Letters. ed. 20, p. 547– 550, 2001.

WANG, C.; WEN, M.; SU, Y. D.; XU, L.; QU, C. Q.; ZHANG, Y. J.; QIAO, S. S.; YU, S. S.; ZHENG, W. T.; JIANG, Q. **First-principles calculations on the mechanical properties of niobium nitrides.** Solid State Communications. v. 149, p. 725-728, 2009.

WARKENTIN, T.; BANFIELD, R.; NOCERA, E. **New Ring Pack for HDD Engines.** SAE 2007-01. Sao Paulo: Brazil. 2007. 28-46 p.

WASA, K.; HAAKA, S. **Handbook of Sputter Deposition Technology:** Noyes Publications. 1991.

WATCHMAN, J.B. **Characterization of Materials.** USA, Manning Publications Co. 1993. 480p.

WILLIAMS, D. B.; CARTER, C. B. **Transmission Electron Microscopy.** 2nd ed., Springer Edition. New York, 2009.

WILLIAMS, D. B.; CARTER, C. B. **Transmission Electron Microscopy, A textbook for Materials Science.** Plenum Press, New York, USA, 1996.

WINDOW, B.; SAVVIDES, N. **Unbalanced dc magnetrons as sources of high ion fluxes.** Journal Vacuum Science. a. 4, p. 453-456, 1986.

WONG, M. S.; SPROUL, W. D.; CHU, X.; BARNETT, S. A. **Reactive magnetron sputter deposition of niobium nitride films.** J. Vac. Sci. Technol. a. 11, p. 1528-1533, 1993.

YANG, Y. G.; JOHNSON, R. A.; WADLEY, H. N. G. A. **Monte Carlo simulation of the physical vapor deposition of nickel.** Acta Materialia. v. 45, p. 1455–1468, 1997.

YIN, D.; XU, Z.; FENG, J.; QIN, Y. **Numerical Modelling of Multilayered Coatings – Latest Developments and Applications**. Manufacturing Rev. ed. 1-8, p. 1-14, 2014.

ZEBALLOS-VELASQUEZ, E.L.; FANTINI, M.C.A. **Small angle X-ray diffraction study of a-Si:H/a-Ge:H multilayers; reflectivity modeling and thermal stability**. Journal of Non-Crystalline Solids. ed. 209, p. 175-187, 1997.

ZENG, X. T.; ZHANG, S.; SUNC, C. Q.; LIU, Y. C. **Nanometric-layered CrN/TiN thin films: mechanical strength and thermal stability**. Thin Solid Films. ed. 424, p. 99–102, 2003.

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. ed. 30, p. 5–12, 1997.

ZHITOMIRSKY, V. N.; BOXMAN, R. L.; GOLDSMITH, S. **Influence of an external magnetic field on a cathode spot motion and coating deposition using filtered vacuum arc evaporation**. Surf. Coat. Technol. ed. 68-69, p. 146, 1994.

ZHITOMIRSKY, V. N.; GRIMBERG, I.; RAPOPORT, L.; TRAVITZKY, N. A.; BOXMAN, R. L.; GOLDSMITH, S.; RAIHEL, A.; LAPSKER, I.; WEIS, B.Z. **Structure and mechanical properties of vacuum arc-deposited NbN coatings**. Thin Solid Films. v. 326, p. 134-142, 1998.

ZHOU, Z.; RAINFORTH, W.M.; FALKE, U., FALKE, M.; BLELOCH, A.; HOVSEPIAN, P. **On the structure and composition of nanoscale TiAlN/VN multilayers**. Philosophical Magazine. a. 87, n. 6, p. 967-978, 2004.

ZIELINSKI, W.; HUANG, H.; GERBERICH, W.W. **Microscopy and microindentation mechanics of single crystal Fe-3 wt% Si: Part II. TEM of the indentation plastic zone**. Journal of Materials Research. v. 8, n. 6, p. 1300-1310, 1993.

ZUO, J.M.; GAO, M.; TAO, J.; LI, B.Q.; TWESTEN, R.; PETROV, I. **Coherent Nano-Area Electron Diffraction**. Microscopy Research and Technique. v. 64, p. 347–355, 2004.