FELIPE CARNEIRO DA SILVA

**Propriedades mecânicas e adesivas de filmes finos gradados funcionalmente
de TiN, obtidos por Triodo Magnetron Sputtering**

São Paulo

2019

FELIPE CARNEIRO DA SILVA

Propriedades mecânicas e adesivas de filmes finos gradados funcionalmente de TiN, obtidos por Triodo Magnetron Sputtering

Tese apresentado 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. Claudio Geraldo Schön

São Paulo

2019

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

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

da Silva, Felipe Carneiro

Propriedades mecânicas e adesivas de filmes finos gradados funcionalmente de TiN, obtidos por Triodo Magnetron Sputtering / F. C. da Silva -- São Paulo, 2019.

105 p.

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

1.Filmes Finos Gradados Funcionalmente 2.TiN 3.Triodo Magnetron Sputtering 4.Fluxo de Nitrogênio 5.Propriedades Mecânicas e Adesivas I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a todos que estiveram ao meu lado direta e indiretamente durante todo esse tempo, principalmente à minha esposa Fernanda, meu filho Gabriel, meu pai Mauro, minha mãe Silene, meu irmão Diego e minha avó Laurinda (*in memoriam*).

AGRADECIMENTOS

- À DEUS
- Aos meus pais, por me incentivarem e darem ferramentas para que eu pudesse estudar e me formar.
- À Universidade de São Paulo, pela oportunidade, infraestrutura e espaço fornecido para o desenvolvimento desse trabalho
- À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Capes.
- Ao PMT-EPUSP
- Ao meu orientador Prof. Dr. Claudio Geraldo Schön, pelo acompanhamento pontual e competente, confiança, paciência, amizade e por incentivar a curiosidade científica.
- Ao Prof. Luis C. Fontana e Prof. Julio César Sagás, da UDESC- Joinville, pela inestimável ajuda e pelas deposições dos filmes finos,
- Ao LFS-USP, na pessoa do Prof. Roberto Martins de Souza e Prof^a Izabel Fernanda Machado, pela utilização do espaço e dos equipamentos de caracterização durante a elaboração desse trabalho.
- Aos técnicos do LFS-USP, pelo treinamento e supervisão nos equipamentos, principalmente ao Rodnei, Rafael e Cássio.
- Ao aluno de doutorado Guilherme Faria, pela ajuda nos ensaios de riscamento.
- Ao Prof. Nelson Batista de Lima, do CCTM-IPEN, pela amizade, discussões futebolísticas e medições de Difração de Raios-X por ângulo rasante.
- À *University of Huddersfield*, na pessoa do Matheus A. Tunes, pela amizade, troca de ideias e por contribuir na parte experimental deste trabalho.

RESUMO

A aplicação de filmes finos em diferentes setores da indústria tem aumentado consideravelmente nos últimos anos. Dentre os diversos tipos de revestimentos, filmes finos cerâmicos tem se destacado por melhorarem as propriedades mecânicas, tribológicas e superficiais dos componentes industriais.

Dentre os mais variados filmes finos cerâmicos, o Nitreto de Titânio (TiN) é um dos mais conhecidos e aplicados. Caracteriza-se principalmente por possuir alta dureza, resistência à corrosão, estabilidade química e resistência ao desgaste. Essas e outras características são extremamente sensíveis ao processo e, principalmente, aos parâmetros de deposição. Entender a influência da variação dos parâmetros de deposição em busca de melhorar as propriedades é um dos desafios da Ciência e Engenharia de Superfícies. O objetivo deste trabalho é obter, caracterizar e avaliar as propriedades mecânicas e adesivas de filmes finos de TiN obtidos via deposição física a vapor (PVD, *Physical Vapour Deposition*). Os filmes foram depositados em substratos de alumínio AA 1000, utilizando a técnica Triodo Magnetron Sputtering. Variou-se o fluxo de N₂ durante a deposição e comparou-se com a condição de fluxo de N₂ constante, sendo verificada a viabilidade de produção de filmes funcionalmente gradados.

Os filmes obtidos foram caracterizados por Nanoindentação instrumentada, Difração de Raios-X por ângulo rasante, Teste de riscamento (*scratch test*), TEM (*Transmission Electron Microscopy*), Microscopia de Varredura de Alta Resolução (FEG, *Field Emission Gun*) e Ensaio de tração em escala reduzida.

Como resultado, os filmes depositados com fluxo de N₂ variável possuíram melhor comportamento mecânico/adesivo e quando comparados com os filmes depositados sob fluxo de N₂ constante.

Portanto, a obtenção de filmes finos de TiN gradados funcionalmente com propriedades superiores aos filmes finos de TiN obtidos de modo convencional é possível, e sua aplicação em diferentes áreas da indústria tendem a ser melhor exploradas.

Palavras-Chave: Filmes Finos Gradados Funcionalmente. TiN. Triodo Magnetron Sputtering. Fluxo de Nitrogênio. Propriedades Mecânicas e Adesivas.

ABSTRACT

The application of thin films in different industry sectors has increased considerably in recent years. Among the various types of coatings, thin ceramic films have been distinguished by improving the mechanical, tribological and surface properties of industrial components.

Among the ceramic thin films, titanium nitride (TiN) is one of the most known and applied. It is characterized by its high hardness, corrosion resistance, chemical stability and wear resistance. These characteristics are extremely sensitive to the deposition process. Understanding the influence of the variation of deposition parameters to improve properties is one of the challenges of Surface Science and Engineering. The films were deposited on AA 1000 aluminum substrates by Triode Magnetron Sputtering. N₂ flow was varied during deposition and compared to the constant N₂ flow condition and the viability of production of functionally graded films was tested.

The obtained films were characterized by instrumented Nanoindentation, Grazing Incidence X-Ray Diffraction (GIXRD), scratch test, TEM (Transmission Electron Microscopy), Field Emission Gun (FEG) and Tensile Test on a reduced scale.

As a result, films deposited with variable N₂ flow had better mechanical / adhesive behavior when compared to films deposited under constant N₂ flow.

Therefore, obtaining thin films of functionally graded TiN with properties superior to the TiN thin films obtained in conventional manner is possible, and their application in different areas of industry tend to be better explored

Keywords: Thin Films Functionally Graded. TiN. Triode Magnetron Sputtering. Nitrogen Flow Rate. Mechanical and Adhesive Properties.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Diagrama de fases Ti-N.....	27
Figura 2 - Desenho do Sputtering convencional.....	30
Figura 3- Desenho esquemático do MSC	31
Figura 4 - Desenho esquemático TMS.....	32
Figura 5 - Relação entre espessura de um filme de Al_2O_3 depositado pela técnica de sputtering e tensão residual compressiva	33
Figura 6 - Relação da tensão residual compressiva e tensão de polarização em filmes de TiN depositados sobre aço inoxidável austenítico	35
Figura 7 - Relação da tensão residual compressiva e tensão de polarização em filmes de TiN depositados sobre aço rápido	36
Figura 8 - Relação da tensão residual compressiva e tensão de polarização em filmes de TiN depositados sobre aço ferramenta	37
Figura 9 - Relação do fluxo de nitrogênio com a dureza em filmes finos de CrN_x depositados em substratos de aço inoxidável 316L	38
Figura 10 - Relação do fluxo de nitrogênio com a dureza e módulo de Young em filmes finos de $ZrNbAlN_x$ depositados em substratos de bronze	39
Figura 11 - Relação do fluxo de nitrogênio com a resistividade em filmes finos de Cu_3N depositados em substratos de vidro	40
Figura 12- Relação do fluxo de nitrogênio com coeficiente de atrito em filmes finos de Ti-S-N depositados em substratos de aço inoxidável AISI 304.....	41
Figura 13- Relação do fluxo de nitrogênio com o tamanho de grão em filmes finos de Mo-Al-Si-N depositados em substratos de aço rápido	42
Figura 14- Esquema dos tipos de ligações na interface do filme/substrato.....	43
Figura 15 - Desenho esquemático de um difratômetro.....	44
Figura 16 - Desenho esquemático da difração de Raios X usado na dedução da Lei de Bragg.....	45
Figura 17- Desenho esquemático da técnica <i>GIXRD</i>	47
Figura 18 - Desenho esquemático das deformações, ângulos e tensões envolvidas para determinação da tensão residual envolvendo a técnica de <i>GIXRD</i>	48

Figura 19- Gráfico do parâmetro de rede vs. $\sin^2\psi$ para filmes finos de TiN.....	49
Figura 20 - Gráfico do parâmetro de rede vs. $f(\psi)$ para filmes finos de TiN.....	50
Figura 21- Ensaio de Nanoindentação Instrumentada. a) desenho esquemático com todos os componentes do equipamento; b) imagem do indentador e as respectivas alturas	51
Figura 22- Desenho esquemático do teste de riscamento.....	54
Figura 23 - Possíveis mecanismos de falha para filmes finos ligados a um substrato. (a) Trincamento do filme. (b) Trincamento do filme seguido pela delaminação da interface. (c) Trincamento do filme seguido pela falha do substrato. (d) Trincamento do substrato iniciado por uma superfície livre. (e) Delaminação iniciada por uma superfície livre. (f) Delaminação e possível <i>spalling</i> resultando de um <i>buckling</i> do filme	55
Figura 24- Figura de saturação das trincas em função da deformação aplicada ao conjunto.....	56
Figura 25 - Distribuição de tensões entre duas trincas transversais geradas durante o ensaio de tração em um sistema filme/substrato	57
Figura 26 - Relação do espaçamento entre duas trincas transversais conforme o aumento da deformação.....	58
Figura 27 - Desenho esquemático do substrato.....	59
Figura 28- Relação do fluxo de N_2 em função do tempo. a) Fluxo de N_2 constante; b) Fluxo de N_2 variável.....	61
Figura 29 - (a) Câmara de deposição utilizada para obtenção dos filmes. (b) Fonte para geração do plasma.....	61
Figura 30 - Equipamento de tração em escala reduzida.....	64
Figura 31 - Difratoograma obtido via GIXRD dos filmes finos de TiN, depositados sobre alumínio, na condição de fluxo de N_2 constante, para os bias de - 40,-75 e -100V.....	67
Figura 32- Desenho esquemático de um pico de um plano cristalográfico genérico...	68
Figura 33 - Relação do tamanho de cristalito dos planos cristalográficos do filme fino de TiN depositado sobre alumínio com os bias aplicado, para a condição de fluxo de N_2 constante.....	69
Figura 34 - Difratoograma obtido via GIXRD dos filmes finos de TiN, depositados sobre alumínio, na condição de fluxo de N_2 variável.....	71

Figura 35 - Difratoograma do TiN depositado sobre alumínio na condição de - 40 V, fluxo N2 constante.....	73
Figura 36 - Difratoograma do TiN depositado sobre alumínio na condição de - 75 V, fluxo N2 constante.	74
Figura 37 - Difratoograma do TiN depositado sobre alumínio na condição de - 100 V, fluxo N2 constante.	75
Figura 38 - Relação do parâmetro de rede de um plano cristalográfico (111) em função do $\sin^2\psi$ de um filme fino de TiN, na condição -40 V, fluxo N2 constante.....	76
Figura 39 - Imagem da seção transversal, obtida via FEG, da condição - 40V, fluxo N2 constante, para o filme fino de TiN, depositado sobre alumínio.....	78
Figura 40 - Imagem da seção transversal, obtida via FEG, da condição - 100V, fluxo N2 constante, para o filme fino de TiN, depositado sobre alumínio.....	79
Figura 41 - Modelo de Zonas de Thornton adaptado mostrando a influência dos bias na microestrutura dos filmes finos obtidos via sputtering.....	79
Figura 42- Imagem da seção transversal, obtida via FEG, da condição - 40V, fluxo N2 variável, para o filme fino de TiN, depositado sobre alumínio.....	81
Figura 43 - Imagem da seção transversal, obtida via FEG, da condição -100V, fluxo N2 variável, para o filme fino de TiN, depositado sobre alumínio.....	81
Figura 44 - Relação H^3/Er^2 para os filmes finos de TiN depositados sobre substrato de alumínio sob diferentes condições de deposição.	83
Figura 45 - Relação da dureza em função do bias aplicado para o filme fino de TiN depositado sobre alumínio na condição de fluxo de N2 constante.....	85
Figura 46 - Relação da dureza em função do bias aplicado para o filme fino de TiN depositado sobre alumínio na condição de fluxo de N2 variável.....	85
Figura 47 - Resultado de EFTEM no filme constante depositado em Al. Fileira 1: próximo à interface e Fileira 2, próximo à superfície do filme TiN.....	86
Figura 48 - Resultado de EFTEM no filme gradado depositado em Al. Fileira 1: próximo à interface e Fileira 2, próximo à superfície do filme TiN.....	87
Figura 49 - Trilha de riscamento do ensaio número 2 da condição de - 40V, fluxo de N2 constante para filme fino de TiN depositado sobre alumínio.....	88
Figura 50 - Imagem da trilha de riscamento, obtidas via MEV, de um ensaio da condição – 75 V, fluxo de N2 constante, indicando as falhas coesivas (1) e adesivas (2).	88

Figura 51 - Gráfico Força Normal e Coeficiente de atrito em função da distância. Filme fino de TiN depositado sobre alumínio, condição - 40V, fluxo N2 constante, ensaio número 2.	89
Figura 52 - Trilha de riscamento do ensaio número 2 da condição de - 40V, fluxo de N2 variável para filme fino de TiN depositado sobre alumínio.....	90
Figura 53 - Imagem da trilha de riscamento, obtidas via MEV, de um ensaio da condição – 100 V, fluxo de N2 variável, indicando as falhas coesivas (1) e adesivas (2).	91
Figura 54 - Gráfico Força Normal e Coeficiente de atrito em função da distância. Filme fino de TiN depositado sobre alumínio, condição - 40V, fluxo N2 variável, ensaio número 2.	93
Figura 55 - λ_{sat} de trincas para os filmes de TiN depositados sobre alumínio, a) – 40 V (constante) ; b) – 75 V (constante) ; c) -100 V (constante); d) - 40 V (variável); e) – 75 V (variável); f) – 100 V (variável).....	95

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Ligas de alumínio e suas classificações e características.....	25
Tabela 2 - Composição química dos substratos de alumínio.....	59
Tabela 3 - Tamanho de cristalito dos planos cristalográficos do TiN depositado sobre alumínio para todas condições de bias aplicado, fluxo N ₂ constante (dados em nanômetros).	69
Tabela 4 - Tamanho de cristalito dos planos cristalográficos do TiN depositado sobre alumínio para todas condições de bias aplicado, fluxo N ₂ variável (dados em nanômetros).....	72
Tabela 5 - Relação dos planos cristalográficos do filme fino de TiN e o respectivo espaçamento interplanar.....	72
Tabela 6 - Valores de tensão residual de filmes finos de TiN depositados sobre substrato de alumínio sob diferentes condições de bias e com fluxo de N ₂ constante (* valores em GPa).....	76
Tabela 7 - Média das Tensões Residuais dos filmes finos de TiN depositados sobre alumínio sob diferentes condições de <i>bias</i> , fluxo constante. (* valores em GPa).....	77
Tabela 8 - Dados de H, Er, H ³ /Er ² , obtidos via nanoindentação instrumentada dos filmes finos de TiN depositados sobre substratos de alumínio sob diferentes condições de deposição.....	82
Tabela 9 - Valores das médias dos valores de Lc ₁ e Lc ₂ para os filmes finos de TiN depositados sobre alumínio na condição de fluxo N ₂ constante para os bias de - 40, - 75 e - 100 V.....	90
Tabela 10 - Valores das médias dos valores de Lc ₁ e Lc ₂ para os filmes finos de TiN depositados sobre alumínio na condição de fluxo N ₂ variável para os bias de - 40, -75 e - 100 V.....	91
Tabela 11 - Valores da saturação do espaçamento e tensão de cisalhamento interfacial entre trincas para todas as condições de bias e fluxo de N ₂ dos filmes depositados sobre alumínio, sob ensaio de tração em escala reduzida.....	94

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AA	Aluminum <i>Association</i>
Al	Alumínio
Al₂O₃	Alumina
Ar	Argônio
ASTM	American Society for Testing Materials
C	Carbono
CAD	Desenho assistido por computador
CCT	Centro de Ciências Tecnológicas
CCTM	Ciências de Tecnologia dos Materiais
CFC	Cúbica de Face centrada
CrN_x	Nitreto de cromo não estequiométrico
Cu₃N	Nitreto de Cobre
CVD	Deposição Química a Vapor
DDP	Diferença de Potencial
DLC	Diamond Like Carbon
DRX	Difração de Raios X
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva
EFTEM	Energy-filtered transmission electron microscopy
EPT	Estado Plano de Tensões
EPUSP	Escola Politécnica da Universidade de São Paulo
FEG	Microscopia de Varredura de Alta Resolução
FIB	Feixe de Íons Focalizados
GIXRD	Grazing Incidence X-ray Diffraction
H14	Tratamento mecânico para encruamento
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

IPEN	Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
IPT	Instituto de Pesquisas Tecnológicas
Kr	Criptônio
LABPLASMA	Laboratório de Física de Plasma
LFS	Laboratório de Fenômenos de Superfície
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MS	Magnetron Sputtering
MSC	Magnetron Sputtering Convencional
MZT	Modelo de Zonas de Thornton
N₂	Nitrogênio
PL	Progressive Load
PVD	Deposição física a vapor
RAIS	Relação Anual de Informações Sociais, do Ministério do Trabalho e do Emprego
SAE	Society of Automotive Engineers
SC	Sputtering Convencional
sccm	Standard cubic centimeters per minute
Si	Silício
SiC	Carbeto de Silício
TEM	Microscopia eletrônica de transmissão
Ti	Titânio
TiC	Carbeto de Titânio
TiN	Nitreto de Titânio
TMS	Triodo Magnetron Sputtering
UDESC	Universidade do Estado de Santa Catarina
ZrN	Nitreto de Zircônio

LISTA DE SÍMBOLOS

GPa	gigaPascal
V	volts
°C	graus Celsius
K	graus Kelvin
HV	dureza Vickers
A	ampere
Λ	comprimento de onda do feixe de Raios-X
Θ	ângulo formado entre o feixe incidente e a superfície do plano hkl refletido
d_{hkl}	espaçamento entre planos cristalográficos
h, k, l	índices de Miller dos planos cristalográficos
a	parâmetro de rede
α	ângulo formado entre o feixe de raios-x incidente na amostra e a superfície da amostra
ψ	ângulo formado entre o eixo normal à superfície da amostra e o eixo normal à superfície de um plano cristalográfico
$\epsilon_{\phi\psi}$	deformação de um plano cristalográfico, dada na direção (ϕ, ψ)
d_{ψ}	espaçamento interplanar de um determinado plano cristalográfico orientado a ψ ;
d_0	espaçamento interplanar padrão do material;
E	módulo de Young do material;
ν	coeficiente de Poisson do material;
σ_1, σ_2	principais tensões normais.
ϕ	ângulo formado entre uma das tensões principais e a tensão normal ao plano cristalográfico não paralelo à superfície
σ_{ϕ}	tensão normal orientada a ϕ
C_{ijkl}	rigidez elástica (ou constante elástica)

ϵ_{hkl}	deformação de um plano cristalográfico
S_1, S_2	constantes elásticas dos planos cristalográficos
H	dureza
E_r	módulo de Young reduzido
P_y	tensão de escoamento
R	raio do penetrador
F_N	força normal
λ_{sat}	espaçamento de saturação entre trincas
ϵ_f	deformação de fratura
ϵ_{sat}	deformação de saturação
T	tamanho de cristalito
B	largura a meia-altura
θ_B	ângulo de Bragg
σ_{res}	tensão residual
T	temperatura da amostra durante a deposição
T_m	temperatura de fusão do material
Lc_1	carga correspondente ao aparecimento de trincas no filme, também conhecido como falha coesiva
Lc_2	carga correspondente ao deslocamento do filme, também conhecido como falha adesiva
τ	tensão de cisalhamento interfacial

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	20
2	OBJETIVOS	23
2.1	OBJETIVOS GERAIS	23
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	23
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	24
3.1	ALUMÍNIO	24
3.2	FILME FINO	26
3.2.1	Filmes finos de Nitreto de Titânio (TiN)	26
3.2.1.1	Sistema Ti-N	27
3.3	PROCESSOS DE DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS	28
3.3.1	Processo PVD	28
3.3.1.1	Sputtering	28
3.3.1.2	Sputtering Convencional (SC)	29
3.3.1.3	Magnetron Sputtering Convencional (MSC)	30
3.3.1.4	Triodo Magnetron Sputtering (TMS)	31
3.4	TENSÕES RESIDUAIS EM FILMES FINOS	32
3.4.1	Tensões Intrínsecas compressivas	33
3.5	TENSÃO DE POLARIZAÇÃO (<i>BIAS VOLTAGE</i>)	34
3.6	FLUXO DE NITROGÊNIO (N ₂)	37
3.7	ADESÃO	43
3.8	DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)	44
3.8.1	Difração de raios-X por ângulo rasante	46
3.9	ENSAIOS DE NANOINDENTAÇÃO INSTRUMENTADA	51
3.9.1	Relação H^3/Er^2	52
3.10	TESTE DE RISCAMENTO (<i>SCRATCH TEST</i>)	53
3.11	ENSAIO DE TRAÇÃO EM FILMES FINOS	54
3.11.1	Mecanismos de falha em filmes finos quando submetidos ao ensaio de tração	55
4	MATERIAIS E MÉTODOS	59

4.1	SUBSTRATOS	59
4.1.1	Geometria dos substratos	59
4.1.2	Preparação dos substratos	60
4.1.2.1	Caracterização do substrato de alumínio	60
4.2	OBTENÇÃO DOS FILMES	60
4.3	CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES FINOS	62
4.3.1	Microscopia de Varredura de Alta Resolução (FEG, <i>Field Emission Gun</i>).....	63
4.3.2	Nanoindentação instrumentada	63
4.3.3	Difração de Raios-X por ângulo rasante (<i>GIXRD</i>).....	63
4.3.4	Ensaio de tração em Escala Reduzida	64
4.3.5	Ensaio de Riscamento (<i>scratch test</i>)	65
4.3.6	<i>TEM (Transmission Electron Microscopy)</i>	65
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	66
5.1	<i>GIXRD</i>	66
5.1.1	Determinação das fases e tamanho de cristalito TiN.....	66
5.1.1.1	Fluxo N ₂ constante	66
5.1.1.2	Fluxo N ₂ variável	70
5.1.1.3	Determinação da tensão residual -Fluxo N ₂ constante	72
5.2	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE ALTA RESOLUÇÃO (FEG)	78
5.3	NANOINDENTAÇÃO	81
5.3.1	Relação H^3/Er^2	81
5.3.2	Relação Dureza (H) com <i>bias</i> e fluxo de N₂	84
5.4	<i>TEM (Transmission Electron Microscopy)</i>	86
5.5	TESTE DE RISCAMENTO (SCRATCH TEST)	87
5.5.1	Fluxo N₂ constante	87
5.5.2	Fluxo N₂ variável	90
5.6	ENSAIO DE TRAÇÃO EM ESCALA REDUZIDA	93

6	CONCLUSÕES	97
6.1	<i>GIXRD</i>	97
6.2	NANOINDENTAÇÃO INSTRUMENTADA.....	97
6.3	TEM/FEG	98
6.4	TESTE DE RISCAMENTO (<i>SCRATCH TEST</i>)	98
6.5	ENSAIO DE TRAÇÃO EM ESCALA REDUZIDA	98
	REFERÊNCIAS	99

1 INTRODUÇÃO

Os materiais sempre foram de suma importância para o desenvolvimento da tecnologia. Saber manipular, alterar e otimizar as diversas propriedades dos materiais é um dos grandes desafios da ciência e tecnologia.

Quem produz e desenvolve tecnologia leva vantagem no aspecto econômico e político entre as nações e organizações. Foi assim, por exemplo, no período do Império Romano, das Grandes Navegações, passando pela 1ª Revolução Industrial e chegando até os dias atuais.

Foi no período da 1ª Revolução Industrial que se iniciou o interesse em melhorar as propriedades dos materiais em larga escala. Nesta época, em que o desempenho máximo de máquinas a vapor e de combustão interna era imprescindível e crítico, a busca por materiais com elevada dureza, resistência à corrosão e baixo coeficiente de atrito era o objetivo principal (WHITMORE,2018).

Neste cenário de melhoria das propriedades dos materiais, outras áreas industriais foram influenciadas e, no final do século XIX, os filmes finos começaram a serem utilizados, primeiramente como revestimento de espelhos para melhorar as propriedades ópticas (OHRING,2001).

Na década de 1960, o uso de filmes finos cresceu com o surgimento dos circuitos integrados e o avanço da indústria eletroeletrônica (LAGATTA,2011). Na indústria metal mecânica, o aumento do uso de filmes finos deu-se, principalmente, na década de 1970, com o filme de nitreto de titânio (TiN), utilizado como revestimento, principalmente, em ferramentas de corte. Atualmente, esse tipo de revestimento também está inserido nas indústrias automobilística, aeroespacial, microeletrônica, entre outras. Sua aplicação em diversos campos deve-se às suas várias características, como excelentes propriedades mecânicas, tribológicas, óticas e elétricas, assim como alta resistência à corrosão (RECCO,2008).

No Brasil, segundo a RAIS (Relação Anual de Informações Sociais, do Ministério do Trabalho e do Emprego) existem aproximadamente 1.450 indústrias de ferramentas de corte. Essas empresas geraram no ano de 2009, segundo o IBGE (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística) algo em torno de R\$ 3,4 bilhões em volume de produção. Produzir uma ferramenta de corte de qualidade superior às existentes no mercado é um desafio atemporal para as indústrias e Engenharia de Superfícies. Obter um filme fino que possa ser aplicado em ferramentas de corte com

qualidades superiores às existentes é um desafio para a Ciência e Engenharia dos Materiais. É nesse contexto de desafios que podem ser levantadas duas questões:

(I) É possível produzir um filme fino de nitreto de titânio com composição diferente dos conhecidos atualmente, somente variando algum parâmetro de deposição?

(II) Caso seja possível, como se comportam as propriedades desses filmes em comparação a filmes obtidos por uma metodologia convencional?

Como a maior aplicação do filme de TiN é em ferramentas de corte, melhorar suas propriedades tribológicas, como, por exemplo, a resistência ao desgaste, é fundamental. Uma maneira de se aumentar a resistência ao desgaste é por introdução de tensões residuais compressivas na superfície, ou seja, quanto maior a tensão, maior a resistência ao desgaste do filme (COZZA, 2006; XI, 2018; CHEN, 2016). Em filmes finos depositados pelo processo de deposição física a vapor (PVD, *Physical Vapor Deposition*), é possível gerar tensões residuais compressivas nos filmes, utilizando-se uma tensão de polarização negativa durante a deposição (conhecida como *bias*). De uma forma geral, quanto maior *obias*, maior a tensão residual compressiva, que se pode alcançar valores de até – 10 GPa (GÓMEZ, 2010; OETTEL, 1995).

A técnica de PVD (HUANG, 2012) tem sido amplamente utilizada para sintetizar filmes finos de TiN. Dentre as diversas configurações de equipamento, a técnica de *Magnetron Sputtering*¹ se destaca, devido à alta energia de átomos depositados e grande flexibilidade de parâmetros (KELLY, 2000). As principais vantagens desse tipo de processo é que ele possibilita controlar a espessura dos filmes, utilizar alvos de diferentes materiais (permitindo variação de composição do filme) e controlar a pressão e temperatura durante a deposição. Os principais problemas relatados são a variabilidade do revestimento, bem como a homogeneidade da microestrutura e das propriedades físicas, que representam questões importantes para a tribologia (atrito, lubrificação e desgaste) e adesão (ONO, 2007). Uma maneira alternativa de resolver esses problemas é alterando a composição do filme. A adição de Al, C e Si, por exemplo, foi sugerida para controlar tanto a microestrutura quanto as propriedades mecânicas do TiN (JINDAL, 1999; CHENG, 2010; IKEDA, 1991; BOUZAKIS, 2009). O uso de diferentes composições químicas implica em mudanças nas propriedades

¹ A literatura técnico-científica em português utiliza o termo em inglês, essa convenção será mantida no presente trabalho por compatibilidade

intrínsecas do filme (em particular, a dureza), que podem até causar efeitos deletérios. Uma maneira alternativa de proporcionar pequenas, mas ainda significativas, mudanças na composição do filme fino tem sido variar os parâmetros de processamento durante a deposição.

Uma variante da técnica de *Magnetron Sputtering* é o Triodo Magnetron Sputtering, desenvolvido no final dos anos 1990 (FONTANA, 1999). Essa técnica permite obter filmes mais homogêneos, mais densos, com propriedades superiores quando comparados com filmes obtidos via *Magnetron Sputtering*.

As relações entre as propriedades e a microestrutura do TiN, no entanto, ainda precisam ser entendidas. No caso de técnicas PVD, mais especificamente as do tipo *Magnetron Sputtering* Reativo, é possível alterar o fluxo do Nitrogênio (N_2) durante a deposição. O objetivo e consequência de variar o fluxo durante a deposição é de obter um filme com diferentes relações estequiométricas, ou seja, induz a formação de filmes do tipo TiN_x . A variação do fluxo de N_2 durante a deposição pode levar à formação de filmes funcionalmente gradados², devido ao gradiente de nitrogênio.

Nos trabalhos desenvolvidos com variação de fluxo de N_2 até o presente, essa variação se dá de uma forma global, ou seja, a primeira camada atômica de filme formada possui a mesma relação estequiométrica que a camada mais próxima da superfície livre. Não há, pelo melhor conhecimento do autor, trabalhos que usem uma variação contínua de teor de nitrogênio, produzindo um gradiente de propriedades (ou seja, produzindo um filme funcionalmente gradado).

A hipótese de trabalho que será testada aqui é que filmes finos funcionalmente gradados de TiN produzidos por Triodo Magnetron Sputtering possuem propriedades mecânicas e adesivas superiores a filmes finos produzidos por métodos convencionais.

Para tal tarefa, os filmes finos de TiN foram divididos em dois grandes grupos. O que diferenciou um grande grupo do outro foi o comportamento do fluxo de N_2 durante a deposição: constante ou variável. Dentro de cada grupo, variou-se também a tensão de polarização (conhecida como *bias*) em 3 valores: - 40, -75 e - 100V para se produzir diferentes níveis de tensão residual.

² Em filmes funcionalmente gradados, a composição e estrutura do filme depositado podem ser modificadas de forma gradativa desde a primeira camada atômica depositada até a superfície.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVOS GERAIS

O objetivo deste trabalho é verificar a viabilidade de produção de filmes funcionalmente gradados, por intermédio da variação do fluxo de N_2 durante a deposição.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Variar o *bias* com o objetivo de induzir tensões residuais compressivas em ambas condições de fluxo de N_2 .
- b) Comparar o comportamento mecânico e adesivo para cada condição de deposição.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 ALUMÍNIO

O alumínio é um dos materiais mais utilizados na engenharia devido às suas propriedades, como baixo peso específico, resistência mecânica, boa condutibilidade térmica e elétrica e excelente resistência à corrosão (NASCIMENTO, 2007). Possui ponto de fusão de, aproximadamente, 660 °C e tem estrutura cúbica de face centrada (CFC). É extraído da bauxita, um minério abundante encontrado na natureza, principalmente em áreas tropicais e subtropicais, como a América do Sul e Central, por exemplo. O Brasil tem forte participação nesse cenário: está entre os oito maiores produtores de alumínio do mundo (FILHO, 2009).

O alumínio pode ser aplicado em diversas situações, como perfis laminados, perfis extrudados, chapas, barras ou como metal de adição para outras ligas metálicas. Existem diversas ligas de alumínio, para diferentes áreas de aplicação.

A *Aluminum Association* (AA) é um órgão internacional que classifica o alumínio e suas ligas de acordo com sua pureza e aplicação, tanto para ligas submetidas a trabalho mecânico (como forjamento e laminação) quanto para ligas para produção de ligas fundidas. Neste trabalho, foram abordadas somente as ligas submetidas a trabalho mecânico.

A classificação das ligas de alumínio (chamadas de série) submetidas a trabalho mecânico é feita por um código de quatro números: o primeiro dígito indica o elemento de liga principal; o segundo dígito está relacionado com o percentual de impurezas da liga e os últimos dois dígitos são para diferenciar as várias ligas do alumínio. Essas ligas podem ser divididas em tratáveis termicamente e ligas trabalhadas (não-tratáveis).

Na Tabela 1 é reproduzida a classificação dessas ligas.

Tabela 1- Ligas de alumínio e suas classificações e características

Série	Elemento de liga Principal	Aplicações	Tratado termicamente
1XXX	Alumínio	Equipamentos da indústria química, condutores elétricos, embalagens de alimentos	Não
2XXX	Cobre	Indústria aeronáutica	Sim
3XXX	Manganês	Trocadores de calor; utensílios de cozinha; latas de bebidas	Não
4XXX	Silício	Metal de adição para soldas	Não
5XXX	Magnésio	Construção; vasos de pressão; aplicações marítimas; veículos militares	Não
6XXX	Magnésio e Silício	Aplicações Arquitetônicas e estruturais. Componentes de caminhões	Sim
7XXX	Zinco	Indústria aeronáutica; componentes de relógio de pulso	Sim
8XXX	Outras ligas		Sim

Fonte: Adaptado *Aluminum Association*

Neste trabalho, o alumínio AA1100 foi usado como material do substrato para a deposição dos filmes finos de TiN. A escolha desse material se deu pelo fato de o alumínio possuir um valor de Módulo de Young menor quando comparado aos aços em geral (que são os materiais mais comuns utilizados como substrato para a deposição de filmes finos de TiN).

Por essa característica, a ocorrência de falhas quando o filme for solicitado, tendem a ser melhor observadas antes de uma possível fratura do substrato.

3.2 FILME FINO

Considera-se um filme fino um conjunto de materiais que são obtidos por diversos processos de deposição, e resultam em camadas com espessura média final da ordem de micro a nanômetro. Os filmes finos são depositados sobre a superfície de outros materiais, conhecidos com substratos. As propriedades físicas, químicas e mecânicas dos filmes finos geralmente são geralmente das propriedades de um sólido com maior volume de mesma composição química (LAGATTA, 2011; RECCO, 2008).

3.2.1 Filmes finos de nitreto de titânio (TiN)

O filme fino de nitreto de titânio (TiN) é uma cerâmica muito utilizada como revestimento de ferramentas de corte, com o objetivo de melhorar a durabilidade da ferramenta e a qualidade do produto final usinado. Pode ser obtido por diferentes processos e começou a ser utilizado comercialmente entre os anos 1970 e 1980 (RECCO, 2008).

Ainda é um dos revestimentos mais populares e é muito utilizado na indústria automobilística, aeroespacial, microeletrônica e de materiais sanitários (CHAKRAVARTHY, 2012; REN, 2012; ZALNEZHAD, 2013; MAHESH, 2019; VENKATESAN, 2018; ZHU, 2018; SUN, 2018; GRIGORAS, 2016; XIANG, 2016; CHEN, 2014; GHASEMI, 2017). Tem uma alta resistência à corrosão, excelentes propriedades mecânicas, elétricas, ópticas, tribológicas e alta dureza (MAHESH, 2019; VENKATESAN, 2018; KUMAR, 2018). Possui alto ponto de fusão ($\sim 3200^{\circ}\text{C}$) e estrutura cúbica do cloreto de sódio (NaCl).

Alguns elementos químicos, como o C, Al e Si podem ser adicionados para formar materiais novos, geralmente com o intuito de obter melhores propriedades que as do TiN “puro”. Pode ser aplicado em filmes finos do tipo multicamadas, juntamente com Ti puro, geralmente, com objetivo de alterar as propriedades mecânicas, físicas e/ou tribológicas (GHASEMI, 2017).

Geralmente, as camadas de TiN aplicadas em ferramentas de corte têm espessura entre 2 a 8 μm , e dureza entre 2000 a 2500 HV.

3.2.1.1 Sistema Ti-N

O sistema Ti-N possui quatro fases sólidas, como pode ser observado na Figura 1: os dois alótropos de titânio, α -Ti e β -Ti, e dois compostos (nitretos). O principal composto é a fase TiN_x , que corresponde ao TiN como um caso especial. A quantidade de N determina a cor do revestimento. Por exemplo, revestimentos com deficiência de N tem o aspecto prateado; revestimentos com excesso de N tem o aspecto marrom; e revestimentos a base de TiN com a relação estequiométrica, possuem aspecto dourado (PERRY,1986; FRANCO,2003).

Figura 1- Diagrama de fases Ti-N

Fonte: Adaptado de (MOLARIUS,1985)

A alteração da estequiometria em torno da composição atômica 1: 1 pode modificar as propriedades mecânicas em comparação com as de TiN estequiométrico (LOUSA, 2007). A variação estequiométrica da composição do filme resulta na variação da concentração de elétrons livres, que influencia principalmente na reflectividade e, portanto, na cor dos nitretos (NIYOMSOAN, 2002).

Uma característica interessante dos compostos de nitreto de titânio (TiN_x) é a existência de caracteres de ligação metálica e covalente. Devido a estas características, TiN_x apresenta características de propriedades metálicas, como a condutividade elétrica alta e reflectância e características de ligações covalentes, tais

como ponto de fusão, alta dureza e excelente estabilidade térmica e química (ALVES, 2015; JYACHANDRAN, 2007).

3.3 PROCESSOS DE DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS

Os processos de deposição de filmes podem ser divididos em duas classes: PVD e CVD, que são iniciais das siglas em inglês de *Physical Vapour Deposition* (Deposição Física a Vapor) e *Chemical Vapour Deposition* (Deposição Química a Vapor), respectivamente.

Neste trabalho foi utilizado o processo PVD Magnetron Sputtering, descrito adiante.

3.3.1 Processo PVD

Em processos PVD de deposição de filmes finos, a formação do filme é obtida geralmente pela evaporação de um dos constituintes do filme, que é comumente é chamada de “alvo”.

Basicamente, os métodos de evaporação arco catódico, e *sputtering* são os mais usuais em PVD (BAPTISTA, 2018).

3.3.1.1 *Sputtering*

Essa técnica de deposição de filmes finos é utilizada desde o final do século XIX. No método por *Sputtering*, íons de um gás (os mais utilizados são geralmente N₂, Argônio ou Kr) são introduzidos na câmara, que está sob vácuo. Um plasma desse gás é produzido como resultado da aplicação de tensão elétrica entre o anodo e o catodo, ou seja, aplica-se uma Diferença de Potencial (DDP) dentro da câmara de deposição. O alvo, que é composto de um dos constituintes do filme, é conectado ao catodo (tensão negativa), enquanto o substrato é conectado ao anodo (tensão positiva), ambos ligados a uma fonte de corrente contínua de alta tensão.

Os íons desse gás colidem com o alvo, arrancando átomos que, posteriormente, irão se depositar no substrato.

Um processo diferente do *sputtering convencional* é o *sputtering* reativo, em que além da decomposição do alvo, o filme é formado pela reação química entre os gases que são introduzidos dentro da câmara com o constituinte do alvo.

Com o avanço tecnológico, foi possível melhorar o processo, dando origem a novos processos de deposição, incluindo os processos *Magnetron Sputtering (MS)* e o *Triodo Magnetron Sputtering (TMS)*. Esses processos permitiram ter um controle maior nas variáveis de deposição, consequentemente alterando as propriedades do filme produzido que o *Sputtering* convencional não conseguiria obter, aumentando de forma significativa às áreas de aplicação (KELLY, 2000).

A seguir são descritas as particularidades de cada técnica.

3.3.1.2 *Sputtering* Convencional (SC)

É um dos primeiros processos PVD para deposição de filmes finos. Foi utilizado no fim do século XIX para revestir espelhos (OHRING, 2001).

Esse processo consiste em aplicar uma DDP (diferença de potencial) entre dois eletrodos (300-500 V) em baixa pressão (20-100 mTorr) dentro de uma câmara. Dentro da câmara de deposição, um gás (que pode ser Ar, N₂ ou Kr) é injetado e ionizado pela voltagem aplicada, formando um plasma. Os íons deste gás são acelerados contra o alvo com energia suficiente para arrancar os átomos deste material e que posteriormente são depositados sobre o substrato (SILVA, 2014).

Na Figura 2 é possível observar um desenho esquemático dessa técnica. Ela pode ser aplicada para uma gama de materiais, inclusive os metais e suas ligas.

Figura 2 - Desenho do Sputtering convencional.

Fonte: RECCO (2004).

3.3.1.3 Magnetron sputtering convencional (MSC)

O funcionamento dessa técnica de deposição de filmes finos é similar ao *Sputtering* convencional, porém o que diferencia uma da outra é a preocupação de confinar o plasma próximo da superfície do alvo (~ 60 mm), para aumentar a colisão dos íons de alta energia. Isso é feito por intermédio de ímãs permanentes ou eletroímãs, que geram um campo magnético localizado. O processo é realizado com baixa tensão (350 V) e maior corrente (1- 10 A).

Utilizando essa configuração, os átomos são expelidos da superfície do alvo com uma alta energia (5 a 25 eV), conseguindo uma taxa de deposição de uma ordem de 10^3 a 10^4 maior que o *Sputtering* convencional e permitindo baixas pressões de trabalho (5 miliTorr), melhorando as propriedades do filme, como adesão e densidade, já que a pressão do sistema está diretamente ligada ao livre caminho médio dos átomos expelidos (quanto menor a pressão, maior o livre caminho médio), o que possibilita que os mesmos atinjam o substrato com maior energia (LAGATTA,2011; RECCO,2004).

Na Figura 3 é mostrado um desenho esquemático dessa técnica de deposição.

Figura 3 – Desenho esquemático do MSC.

Fonte: RECCO (2004).

3.3.1.4 Triodo Magnetron Sputtering (TMS)

É uma técnica de deposição de filmes finos desenvolvida na década de 1990 (FONTANA,1999) com o objetivo de melhorar a técnica MSC. Essa melhora se deu através da presença de uma tela, que funciona como um terceiro eletrodo (por isso o nome triodo), fabricada geralmente de aço inoxidável e posicionada em frente ao *magnetron*, na região luminescente do plasma, conforme Figura 4.

A presença da tela possibilita mudanças no processo, como um aumento na faixa de operação de tensão (200-700 V) e corrente do alvo (0,2 -10 A), alterando as características dos filmes obtidos e obtendo uma descarga mais estável. Com a introdução da tela é possível operar em pressões mais baixas (1,5 a 5 mTorr), o que resulta, como discutido anteriormente, em uma melhora nas propriedades dos filmes (KELLY, 2000; RECCO, 2004).

Figura 4 – Desenho esquemático TMS.

Fonte: RECCO (2004).

Neste trabalho utilizou-se a técnica *TMS* para deposição de filmes finos.

3.4 TENSÕES RESIDUAIS EM FILMES FINOS

Tensões residuais, como o próprio nome sugere, são tensões que existem no material sem estímulo externo (térmico ou mecânico, por exemplo). Os filmes finos, logo após o processo de deposição, possuem essas tensões, que podem chegar a ordem de GPa (COZZA, 2006; GÓMEZ, 2010).

Existem duas classificações de tensões residuais, de acordo com sua origem: intrínsecas (formadas durante o processo de deposição, no crescimento do filme) e extrínsecas (após o processo de deposição).

Dependendo das condições de deposição, como, por exemplo, pressão do gás de trabalho e a tensão de polarização no substrato, as tensões residuais podem ser tratativas ou compressivas (DETOR, 2009).

Neste trabalho só iremos abordar as tensões residuais compressivas. Elas podem ser explicadas pela absorção de átomos na superfície, mecanismo de *atomic peening* (bombardeamento iônico) e efeito térmico. A seguir esses termos serão detalhados.

3.4.1 Tensões intrínsecas compressivas

As tensões residuais intrínsecas são tensões geradas durante o processo de deposição. Geralmente pode existir acúmulo de defeitos cristalinos durante o crescimento do filme, que dão origem a essas tensões que são de maior magnitude nas regiões adjacentes entre a interface filme fino / substrato (THORNTON, 1989). É sabido que a espessura dos filmes interfere na magnitude da tensão residual. Por exemplo, para filmes de Al_2O_3 (alumina) depositados sobre aço utilizando a técnica de *sputtering*, a partir de 2 μm de espessura o valor da tensão residual é constante ($\sim 350 \text{ N/mm}^2$), conforme mostrado na Figura 5, mas para filmes com espessuras menores que 1,5 μm o valor da tensão residual pode chegar até 1300 N/mm^2 (ou - 1,3 GPa).

Figura 5 – Relação entre espessura de um filme de Al_2O_3 depositado pela técnica de *sputtering* e tensão residual compressiva.

Fonte: adaptado ROTH (1987)

Altas tensões residuais compressivas podem ser desenvolvidas durante o crescimento do filme, quando ocorrem mudanças das propriedades do filme e do substrato (ROTH, 1987).

Altas tensões residuais compressivas na interface do filme/substrato são desfavoráveis, pois se for excessiva, pode causar a flambagem do filme fino, ocasionando, conseqüentemente, o seu destacamento (COZZA, 2006; GUNNARS, 1996; OETTEL, 1995). Altas tensões residuais compressivas na superfície do filme podem ser benéficas até certo ponto, pois dificulta a nucleação de trincas, aumentando a resistência ao desgaste do filme fino, conduzindo a uma melhora nas propriedades tribológicas (GÓMEZ, 2010).

Na literatura existem alguns modelos que explicam a origem da tensão residual intrínseca compressiva, e se dividem em duas categorias: *atomic peening* e átomos livres na superfície (DETOR, 2009). Esses modelos não serão discutidos neste trabalho.

3.5 TENSÃO DE POLARIZAÇÃO (*BIAS VOLTAGE*)

Uma das formas de se aumentar o bombardeamento iônico no processo de deposição de filmes finos é por intermédio da aplicação de uma tensão de polarização negativa (*bias voltage*) no substrato. Essa tensão de polarização pode provocar mudanças físicas e químicas no filme, como mudança na orientação preferencial de crescimento, mudança no parâmetro de rede, redução do tamanho de grão e alteração no estado de tensão residual de compressão do filme (LAGATTA, 2011; RECCO, 2008).

Quanto mais negativa essa tensão, mais íons com maior energia são atraídos até o substrato. Esse processo ocorre até a corrente de polarização alcançar um valor de saturação (RECCO, 2008). O valor da corrente de polarização depende da distância de separação do alvo até o substrato, parâmetros de deposição, geometria e configuração do campo magnético.

Como a estrutura dos filmes finos estão relacionados com a energia com que os íons chegam ao substrato, aplicando tensões de polarização é possível obter materiais diferentes e com propriedades diversas das obtidas pelo método sem aplicação de *bias*.

A utilização dos *bias* pode induzir a tensões residuais compressivas no filme durante a deposição. A magnitude dessa tensão varia para diferentes tipos de filmes, substratos e parâmetros de deposição.

Um exemplo da relação da tensão residual compressiva e tensão de polarização é mostrada na Figura 6, em que um filme de TiN depositado sobre um substrato de aço inoxidável austenítico apresenta tensão residual compressiva de aproximadamente – 9 GPa para um *bias* de aproximadamente – 125 V, a partir da qual a tensão residual tende a se estabilizar, o que mostra um provável estágio de saturação (HOLLMAN et al,1997).

Figura 6 - Relação da tensão residual compressiva e tensão de polarização em filmes de TiN depositados sobre aço inoxidável austenítico.

Fonte: Adaptado (BUNSHAH, 2001; RECCO, 2008)

O mesmo comportamento (aumento da tensão residual compressiva com aumento de tensão de polarização negativa) ocorre também em filmes finos de TiN depositados sobre substratos de aço rápido, conforme Figura 7. Para esse filme são observadas tensões compressivas de até – 6 GPa.

Figura 7 - Relação da tensão residual compressiva e tensão de polarização em filmes de TiN depositados sobre aço rápido.

Fonte: Adaptado (KNOTEK, 1991)

Também para filmes finos de TiN depositados sob aço ferramenta pela técnica de *Triodo Magnetron Sputtering* (GÓMEZ et al, 2010) a tensão residual compressiva é dependente do valor de tensão de polarização aplicado, de acordo com a Figura 8.

Figura 8 - Relação da tensão residual compressiva e tensão de polarização em filmes de TiN depositados sobre aço ferramenta.

Fonte: Adaptado (Gomez, 2010)

Neste caso, quanto maior o valor da tensão de polarização, maior o valor de tensão residual compressiva, até atingir o valor de aproximadamente -6 GPa, na qual o valor satura.

Ou seja, independente do substrato, ou das condições de deposição, filmes finos cerâmicos depositados com aplicação de tensão de polarização negativa tendem a ter tensão residual compressiva, da ordem de grandeza de até 9 GPa.

3.6 FLUXO DE NITROGÊNIO (N_2)

A deposição de filmes finos de TiN pode ser feita por várias técnicas e a preocupação em melhorar suas propriedades é constante na comunidade científica. Muitos estudos foram realizados para entender as relações entre os parâmetros de processamento, propriedades e estrutura do filme. As propriedades mecânicas do TiN são fortemente afetadas pela orientação preferencial, tensão residual, fator de empacotamento e tamanho de grão (HUANG, 2005).

Nos filmes finos de CrN_x depositados em substratos de aço inoxidável 316L pela técnica PVD, a composição e estrutura dependem principalmente do fluxo de N_2 , o que altera as propriedades do mesmo (SHAN, 2014).

Muitos estudos experimentais sobre filmes de TiN_x foram realizados nas últimas décadas e indicaram que o comportamento da dureza depende muito da concentração do nitrogênio (HAN, 2016; ARSHI, 2012).

Uma variação no fluxo causa variação na dureza dos revestimentos, como observado na Figura 9.

Figura 9 - Relação do fluxo de nitrogênio com a dureza em filmes finos de CrN_x depositados em substratos de aço inoxidável 316L.

Fonte: Adaptado (SHAN, 2014)

Para valores de até 50 sccm (sigla em inglês de *standard cubic centimeters per minute*) de fluxo de N_2 o valor de dureza aumenta linearmente, alcançando um valor em torno de 27 GPa. Acima de 50 sccm, o comportamento da dureza não obedece a uma tendência.

Em filmes de ZrNbAlN_x depositados sobre bronze por *magnetron sputtering* (SHI, 2013), tanto a dureza como o módulo de Young mudam com o aumento do fluxo de N_2 , conforme pode ser observado na Figura 10.

Figura 10 – Relação do fluxo de nitrogênio com a dureza e módulo de Young em filmes finos de ZrNbAlN_x depositados em substratos de bronze.

Fonte: Adaptado (SHI, 2013)

Para valores próximos de 5 *sccm* até aproximadamente 20 *sccm*, o valor de módulo de Young aumenta linearmente com o aumento do fluxo de N_2 , alcançando um valor de estabilização próximo de 350 GPa; esse comportamento é parecido com a dureza, onde até cerca de 27 *sccm* a dureza aumenta com o aumento do fluxo, estabilizando nessa região em aproximadamente 22 GPa.

Existem casos onde o fluxo de N_2 influencia as propriedades elétricas (resistividade), como, por exemplo, em filmes de Cu_3N depositados em vidro por *magnetron sputtering* (LI, 2013). Na Figura 11 a seguir é observada essa relação.

Figura 11 - Relação do fluxo de nitrogênio com a resistividade em filmes finos de Cu_3N depositados em substratos de vidro.

Fonte: Adaptado (LI, 2013).

Até determinado valor, quanto maior o fluxo de N_2 , menor a resistividade desse tipo de filme atingindo aproximadamente $50 \Omega\text{cm}$ no valor de 20 sccm, onde o valor de resistividade começa a aumentar com o aumento do fluxo.

O fluxo de N_2 também influencia no coeficiente de atrito, como em filmes finos de Ti-S-N depositados em aço inoxidável AISI 304, por magnetron sputtering (HE, 2016). Quanto maior o fluxo durante a deposição, menor o coeficiente de atrito, conforme a Figura 12.

Figura 12 - Relação do fluxo de nitrogênio com coeficiente de atrito em filmes finos de Ti-S-N depositados em substratos de aço inoxidável AISI 304.

Fonte: Adaptado (HE, 2016)

Para valores entre 15 e 20 *sccm*, o valor de coeficiente de atrito chega a ser aproximadamente 2 vezes menor quando comparado com um valor de fluxo de 10 *sccm*.

Em outros casos, a cor e reflectância luminosa de filmes de ZrN e TiN obtidos por *sputtering* são dependentes da razão do fluxo de Ar/N₂ (NOSE, 2001). A coloração de filmes finos de TiN é influenciado pela estequiometria, estrutura e rugosidade da superfície (REINERS, 1994).

O tamanho de grão também é influenciado pelo fluxo de N₂ em filmes finos de Mo-Al-Si-N (YUAN, 2015) depositados em substratos de aço rápido via *magnetron sputtering*, conforme observado na Figura 13.

Figura 13 - Relação do fluxo de nitrogênio com o tamanho de grão em filmes finos de Mo-Al-Si-N depositados em substratos de aço rápido.

Fonte: Adaptado (YUAN, 2015)

Para esse filme e nessas condições, o tamanho de grão pode dobrar de acordo com o valor de fluxo de N₂.

De uma forma geral, o fluxo do gás reativo (no caso deste trabalho foi utilizado o N₂) injetado na câmara de deposição é constante durante toda a deposição, do início ao fim. Isso faz com que a relação estequiométrica de titânio e nitrogênio seja mantida, e, portanto, o filme formado é o mesmo ao longo da espessura, possuindo as mesmas características. A estequiometria de filme pode ser determinada pela razão de fluxo de gás de trabalho (N₂ / Ar) durante a deposição do filme e, conseqüentemente, a estequiometria também pode modificar as características do filme depositado (ALVES, 2015), ou seja, a taxa de fluxo destes gases durante o processo de deposição influenciam nas propriedades estruturais dos filmes de TiN.

3.7 ADESÃO

A adesão é uma propriedade que depende da ligação interfacial entre o filme e o substrato, a tensão local e o modo de falha interfacial. O modo de falha depende da morfologia, das propriedades mecânicas, assim como da natureza do campo de tensões em que a interface é sujeita (intrínsecas ou extrínsecas) (AHMED, 2011). Pode-se definir adesão como a capacidade que um elemento e/ou material tem de ficar fixado ao outro com características físicas e/ou químicas e espessuras diferentes. Um filme se adere ao substrato devido à interação interfacial entre ambos, e à compatibilidade entre as estruturas dos materiais, que é causada por forças mecânicas, químicas, de Van der Waals ou um misto delas. A Figura 14 apresenta um esquema resumido com os tipos de ligação na interface filme/substrato.

Figura 14 - Esquema dos tipos de ligações na interface do filme/substrato.

Ancoragem mecânica	Ligação física	Ligação química
<p>Ligações de van der Waals</p>	<p>Ligação iônica</p>

<p>Pontes de hidrogênio</p>	<p>Ligação covalente</p>

<p>Ligação metálica</p>

Fonte: (RECCO, 2008)

Em um processo de deposição de filmes finos do tipo *magnetron sputtering* em uma condição de baixa pressão, a alta energia dos átomos ejetados proporciona filmes aderentes e resistentes devido a: dessorção de espécies que tem ligações

muito fracas na superfície do substrato; aumento do número de sítios de nucleação do filme crescente; fornecimento de energia de ativação para formação de compostos interfaciais; promoção de um estado de tensões residuais compressivas no filme (RECCO, 2008).

Vale ressaltar que, em geral, quanto menor a tensão de polarização negativa aplicada ao substrato (menor tensão residual compressiva), melhor será a adesão do filme/substrato (DETOR, 2009); e, quanto mais espesso o filme, o risco de o mesmo se destacar do substrato é maior quando comparado com um filme menos espesso.

Umas das maneiras de se melhorar a adesão dos revestimentos é de se depositar uma camada intermediária de Ti entre o filme cerâmico de TiN e o substrato (QUAEYHAGENS, 1991). Outra forma seria bombardear, com íons de argônio, o substrato (OLLENDORF, 1999). Tratamentos de endurecimento do substrato (como nitretação a plasma) também melhoram a adesão (RECCO, 2008).

3.8 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

A difração de Raios X é uma técnica utilizada para caracterização de materiais, principalmente para determinação da estrutura cristalina e fases presentes. Essa medição é feita por meio de um difratômetro, conforme Figura 15.

Figura 15 - Desenho esquemático de um difratômetro.

Fonte: Adaptado (CULLITY, 2014)

O princípio básico dessa técnica é por meio da incidência de um feixe de raios X monocromáticos sobre a superfície, sendo que o comprimento de onda do feixe (λ) é da mesma ordem de grandeza do espaçamento atômico. Com isso, esse feixe incidente é difratado em diferentes posições e intensidades. Na Figura 16 é mostrado um desenho esquemático da técnica.

Figura 16 - Desenho esquemático da difração de Raios X usado na dedução da Lei de Bragg.

Fonte: Notas de aula física experimental_escola_engenharia_USP_lorena

De acordo com a Lei de Bragg, é possível calcular o espaçamento interplanar para um determinado plano cristalográfico (d_{hkl}) em função do comprimento de onda e do ângulo de difração. Essa relação é dada segundo a Equação 1:

$$\lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta \quad (1)$$

Onde:

λ = comprimento de onda do feixe incidente;

ângulo θ : ângulo formado entre o feixe incidente e a superfície do plano hkl refletido.

Calculando d_{hkl} , é possível calcular o parâmetro de rede (a_{hkl}). Em estruturas cúbicas, essa relação é dada pela Equação 2.

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)}} \quad (2)$$

onde:

h, k, l são índices de Miller dos planos cristalográficos

3.8.1 Difração de raios-X por ângulo rasante

Difração de Raios-X (DRX) por ângulo rasante, ou como é conhecida na literatura, *Grazing Incidence X-ray Diffraction (GIXRD)*, é uma técnica utilizada na determinação de fases de filmes finos (GANGOPADHYAY, 2010; DEVIA, 2011; AZADI, 2014). A ideia de utilizar o feixe a baixo ângulo é de minimizar a interferência das fases do substrato nas análises, pois a radiação nesses ângulos não penetra profundamente na amostra. É também utilizado para determinação de tensão residual em filmes finos cerâmicos, por intermédio do método de $\sin^2\psi$ (PERRY, 1984; PERRY, 1996), já que medidas de tensão usando Raios-X são oriundas das mudanças do espaçamento interplanar d_{hkl} e, conseqüentemente, do parâmetro de rede (a_{hkl}) da célula unitária.

Neste método, o ângulo de incidência do feixe (α) é mantido fixo e rasante, como mostrado na Figura 17, para diminuir a profundidade de penetração do feixe.

Figura 17- Desenho esquemático da técnica GIXRD.

Fonte: Adaptado (MADY, 2008).

O ângulo formado entre a normal da superfície de um espaçamento interplanar (d_{hkl}) e o eixo normal da superfície (N) da amostra revestida é chamado de ψ .

A deformação de um determinado plano cristalográfico que não é paralelo à superfície, $\varepsilon_{\phi\psi}$, dada na direção (ϕ, ψ) é dada em função da variação do espaçamento interplanar d_0 e d_ψ , e associando à teoria clássica da elasticidade (DIETER, 1981) é dada pela Equação 3:

$$\varepsilon_{\phi\psi} = \frac{d_\psi - d_0}{d_0} = \frac{a_\psi - a_0}{a_0} = \frac{1+\nu}{E} \sigma_\phi \sin^2 \psi - \frac{\nu}{E} (\sigma_1 + \sigma_2) \quad (3)$$

Onde:

$\varepsilon_{\phi\psi}$ = deformação de um plano cristalográfico, dada na direção (ϕ, ψ)

d_ψ = espaçamento interplanar de um determinado plano cristalográfico orientado a ψ ;

d_0 = espaçamento interplanar padrão do material;

E = Módulo de Young do material;

ν = coeficiente de Poisson do material;

σ_1, σ_2 = principais tensões normais.

Geralmente filmes finos possuem espessura da ordem de nano a micrometros. Quando esse tipo de material é sujeito à alguma tensão, a distribuição de tensões segue ao Estado Plano de Tensões (EPT). No EPT, a tensão normal à superfície (σ_3) é considerada igual a zero. Dessa forma, temos a Equação 4 abaixo:

$$\sigma_\phi = \sigma_1 \cos^2 \phi + \sigma_2 \sin^2 \phi \quad (4)$$

Na Figura 18 é mostrado um desenho esquemático das tensões envolvidas para determinação da tensão residual envolvendo a técnica de *GIXRD*.

Figura 18 - Desenho esquemático das deformações, ângulos e tensões envolvidas para determinação da tensão residual envolvendo a técnica de *GIXRD*.

Fonte: Adaptado (PERRY, 1984).

Com o cálculo de espaçamento interplanar para um determinado plano cristalográfico (e conseqüentemente o respectivo parâmetro de rede daquele plano), é plotado um gráfico a_{hkl} vs $\sin^2 \psi$. O valor da tensão residual é dado pelo coeficiente angular da reta. Na Figura 19 abaixo é mostrada um exemplo dessa relação:

Figura 19 - Gráfico do parâmetro de rede vs. $\text{sen}^2 \psi$ para filmes finos de TiN

Fonte: Adaptado de (PERRY, 1996).

Para materiais anisotrópicos, as constantes elásticas são diferentes para cada plano cristalográfico. Relacionando a deformação com a tensão e as constantes elásticas dos planos cristalográficos envolvidos, temos as Equações 5 e 6 abaixo. Esse modelo só é válido para materiais policristalinos, não texturizados, e que estão em um estado biaxial de tensões.

$$\varepsilon_{\psi} = \frac{d_{hkl} - d_0}{d_0} = \frac{a_{hkl} - a_0}{a_0} \quad (5)$$

$$f(\psi) = \frac{1}{2} S_2 \sigma \text{sen}^2 \psi + 2S_1 \sigma \quad (6)$$

Onde:

S_1, S_2 = constantes elásticas dos planos cristalográficos

Igualando as equações (5) e (6) temos a equação (7):

$$a(\psi) = a_0 + a_0 \sigma f(\psi) \quad (7)$$

Na Figura 20 é mostrado um gráfico utilizando essa relação:

Figura 20 - Gráfico do parâmetro de rede vs. $f(\psi)$ para filmes finos de TiN.

Fonte: Adaptado de (PERRY, 1996).

Segundo *Perry et al. (1996)*, a diferença da tensão residual entre um método e outro é menor que 3% para essas condições.

Obter experimentalmente as constantes elásticas de cada plano hkl não é uma tarefa das mais simples. Portanto, o mais comum é calcular as constantes elásticas de cada plano para cada material.

Existem 3 formas diferentes de calcular as constantes elásticas para cada plano cristalográfico (SARIOGLU, 2006; ATAR, 2005).

- Considerando a tensão uniforme por todo material (REUSS);
- Considerando a deformação uniforme por todo material (VOIGHT);
- Calculando a média aritmética dos valores obtidos dos modelos anteriores (HILL).

Neste trabalho de doutorado não será abordado o cálculo das constantes elásticas para os diferentes planos cristalográficos do TiN.

3.9 ENSAIOS DE NANOINDENTAÇÃO INSTRUMENTADA

O ensaio de nanoindentação instrumentada é utilizado para obter a dureza (H) e módulo de Young (E) de materiais, principalmente de filmes finos e revestimentos depositados sob alguma superfície.

Os valores de H e E do filme são influenciados pelo substrato, caso a carga que foi utilizada gere um perfil de profundidade maior que 10 % da espessura do material indentado (GRAÇA, 2011; ZHENG, 2012). Como os revestimentos e filmes finos são da ordem de nano/micrometros e as cargas de durômetros convencionais são geralmente maiores que 9,8 N, faz-se necessário o uso de cargas da ordem de mN, e o ensaio de nanoindentação instrumentada cumpre essa exigência.

Na Figura 21(a-b) é mostrado um desenho esquemático desse tipo de ensaio:

Figura 21 - Ensaio de Nanoindentação Instrumentada. a) desenho esquemático com todos os componentes do equipamento; b) imagem do indentador e as respectivas alturas.

Fonte: adaptado (PULECIO, 2010)

O princípio de funcionamento do ensaio é basicamente a mesma de um durômetro convencional: aplica-se uma carga com um indentador (geralmente feito de diamante, com geometria definida) no material (carregamento); mantém-se essa carga durante um certo período de tempo e depois retira-se a carga (descarga). A

superfície do material indentado deforma-se plasticamente e as medidas E_r e H são obtidas.

3.9.1 Relação H^3/E_r^2

Filmes finos cerâmicos obtidos por processo PVD (Deposição Física a Vapor) têm como uma das principais características a alta dureza e, conseqüentemente, o comportamento frágil. A utilização desses tipos de filmes varia muito, porém encontram na indústria metal-mecânica uma grande área de aplicação. Os componentes mecânicos que são revestidos nesse setor industrial são muitas vezes expostos a contatos mecânicos, sejam eles estáticos ou dinâmicos, o que exige uma alta tenacidade à fratura. Exemplos práticos são matrizes para estampagem e ferramentas de corte.

Porém, é possível obter um filme fino com alta dureza e boa tenacidade à fratura. Um indicador dessa resistência é dado pela relação H^3/E_r^2 , onde H é a dureza do material e E_r o módulo de Young reduzido. Quanto maior essa relação, mais resistência à fratura ele possui.

Essa relação foi proposta por *Tsuy et al (1995)*, onde coerente com a análise de Johnson na Equação 9, mostra-se que o carregamento de contato necessário para induzir plasticidade (já que P_y é a tensão de escoamento) são altos em materiais com altos valores da relação H^3/E_r^2 . O valor de r é uma constante, que é o raio do penetrador. Em contrapartida, a deformação plástica é reduzida em material com alta dureza e baixo Módulo de Young; portanto a relação H^3/E_r^2 controla esse parâmetro do material (Equação 8).

$$P_y = 0,78r^2 \left(\frac{H^3}{E_r^2} \right) \quad (8)$$

Como os materiais cerâmicos por característica possuem baixa tenacidade, ou seja, têm pouca ou nenhuma deformação plástica, são frágeis. Portanto, essa relação, para filmes finos cerâmicos, não pode ser interpretada como uma resistência à deformação plástica, e sim algo similar à tenacidade à fratura (CHEN, 2016).

Existem diversos estudos que exploram via o ensaio de nanoindentação a relação H^3/E^2 de filmes finos cerâmicos depositados por PVD (BEAKE, 2006; KABIR, 2018; KONG, 2018; LEE, 2004)

3.10 TESTE DE RISCAMENTO (*SCRATCH TEST*)

O ensaio de riscamento (também conhecido como “*scratch test*”) é um dos ensaios utilizados para avaliar o comportamento adesivo de filmes finos e revestimentos cerâmicos duros (dureza HV > 5 GPa e espessura < 30 µm) em temperatura ambiente (NORMA ASTM C1624-05). Esse ensaio mede a resistência à delaminação. Essa resistência vai depender de alguns fatores, como por exemplo: taxa de carregamento, taxa de deslocamento, dureza e módulo de Young dos materiais envolvidos, microestrutura, etc.

O princípio básico de funcionamento do ensaio é aplicar uma força F_{normal} (que pode ser constante ou progressiva), velocidade constante e distância definida sobre um penetrador cônico com um ângulo de 120° (Rockweel C). O material do penetrador é diamante, e possui um raio de ponta esférica de 0,2 mm, que irá deslizar sobre a superfície do filme depositado. O contato penetrador-filme irá causar um dano, que será avaliado microscopicamente em função da força aplicada.

Quando o dano que surge na superfície do filme são trincas, são classificadas como falhas coesivas e estão associadas à uma carga crítica L_{c1} . A carga crítica responsável pela delaminação do filme é chamada de L_{c2} , e o dano é classificado como falha adesiva.

Na Figura 22 é mostrado um desenho esquemático do princípio de funcionamento desse teste.

Figura 22 - Desenho esquemático do teste de riscamento.

Fonte: Adaptado (NORMA ASTM C1624-05)

3.11 ENSAIO DE TRAÇÃO EM FILMES FINOS

O ensaio de tração em filmes finos pode fornecer dados importantes, como tenacidade à fratura, região elástica, tensão de escoamento, além de também ajudar a entender o comportamento adesivo dos filmes finos (AHMED, 2011; JEONG, 1998).

Cada tipo de ensaio tem suas restrições, limitações e complexidades. Nesse caso, especificamente, o ensaio de tração leva certa vantagem, pois é um ensaio com uma alta repetibilidade, além de fornecer informações comparativas e complementares com outras técnicas sobre a adesão interfacial entre o filme e o substrato. Esse tipo de ensaio também fornece informações valiosas, como a tensão normal máxima, a deformação e a tensão de cisalhamento máxima do filme. Geralmente, para o estudo de sistema filme/substrato, quando submetidos ao ensaio de tração, escolhe-se uma configuração onde o substrato seja obrigatoriamente dúctil e, o filme, frágil, pelo fato de conseguir observar primeiramente a falha do filme antes da fratura do substrato (CHEN, 1999; AGRAWAL, 1989). Caso o substrato não seja dúctil, é possível usar essa técnica, porém deve-se ter um cuidado maior para conseguir observar a falha do filme antes da fratura do substrato.

3.11.1 Mecanismos de falha em filmes finos quando submetidos ao ensaio de tração

Como todo material sujeito a um esforço mecânico, os sistemas revestidos apresentam mecanismos de falha, conforme apresentado na Figura 23. Um desses mecanismos é o trincamento do filme (a, b e c).

Figura 23 - Possíveis mecanismos de falha para filmes finos ligados a um substrato. (a) Trincamento do filme. (b) Trincamento do filme seguido pela delaminação da interface. (c) Trincamento do filme seguido pela falha do substrato. (d) Trincamento do substrato iniciado por uma superfície livre. (e) Delaminação iniciada por uma superfície livre. (f) Delaminação e possível *spalling* resultando de um *buckling* do filme.

Fonte: (THOULESS, 1989).

No ensaio de tração, esses mecanismos são característicos após uma deformação no sistema filme/substrato. Quando é iniciado o ensaio, com a tensão aplicada no sistema, não é observada nenhuma deformação plástica (tanto do filme quanto do substrato). Porém, com o aumento da carga aplicada, o filme e o substrato tendem a comportar-se de maneiras diferentes, ou por não serem formados do mesmo material e/ou por terem comportamento mecânico diferente um do outro. Caso o substrato seja dúctil e o filme seja frágil, é observada a formação de trincas transversais à direção de carregamento no sistema e, com deformação adicional, a densidade de trincas (que pode ser entendida como número de trincas por área de filme) aumenta rapidamente, até encontrar um ponto de saturação, conforme a Figura 24.

As tensões axiais no substrato são transferidas para o filme por intermédio de tensões de cisalhamento interfacial (τ). Dessa forma, o filme está sujeito a tensões axiais e tensões de cisalhamento interfacial (PETLEY et al, 2017). A tensão de cisalhamento interfacial desenvolve-se devido à incompatibilidade de deformação do filme e do substrato, devido às diferentes respostas mecânicas dos dois materiais. Como a continuidade da tensão deve ser satisfeita na interface, uma tensão de

cisalhamento interfacial é gerada, suprimindo a deformação do substrato (JEONG, 1998).

Conforme o espaçamento entre trincas (λ) diminui, a taxa de aumento da tensão de tração no filme torna-se menor que a tensão de cisalhamento da interface. Dessa forma, a separação ocorre antes da decoesão. Com o dano na interface, a transferência de tensão torna-se impossível, alcançando o espaçamento de saturação entre trincas (λ_{sat}), mostrada na Figura 26 (JEONG, 1998).

A relação λ e λ_{sat} em função da deformação do sistema é mostrada na Figura 24.

Figura 24 - Figura de saturação das trincas em função da deformação aplicada ao conjunto.

Fonte: (AGRAWAL,1989).

Existem diversos modelos que estimam a tensão de cisalhamento interfacial, baseada na Teoria Shear Lag (PETLEY et al,2017). Considerando duas trincas transversais consecutivas, o modelo mais aceito na comunidade científica atualmente é que considera que a tensão de cisalhamento interfacial é máxima nas bordas das trincas, e a tensão normal é zero na região central.

O cálculo de τ é dada pela equação 9 (CHEN et al,2000), e o modelo de distribuição de tensões entre duas trincas transversais é mostrado na Figura 25.

$$\tau = \frac{4\delta\sigma}{\lambda_{sat}(\pi+4)} \quad (9)$$

Onde:

δ = espessura do filme;

σ = tensão normal no filme;

λ_{sat} = espaçamento de saturação entre trincas;

A equação 9 mostra que a tensão de cisalhamento interfacial é inversamente proporcional ao λ_{sat} , no caso que a espessura e a tensão normal aplicada no filme sejam constantes.

Figura 25 - Distribuição de tensões entre duas trincas transversais geradas durante o ensaio de tração em um sistema filme/substrato.

Fonte: (Yanaka et al, 1998)

Figura 26 – Relação do espaçamento entre duas trincas transversais conforme o aumento da deformação.

Fonte: (JEONG, 1998).

Esperava-se, neste trabalho, observar os mecanismos de falha “a”, ou seja, trincamento do filme.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 SUBSTRATOS

Neste trabalho foram utilizados substratos de alumínio para a deposição de filmes finos de nitreto de titânio (TiN). Os substratos de alumínio possuíam espessura de 3,0 mm e foram retirados de chapas adquiridas no mercado. A chapa de alumínio era da série 1000 (99 % Al), classificação AA 1100.

Segundo o fornecedor, a composição química é conforme a Tabela 2 abaixo, além de ter sido submetido à tratamento mecânico para encruamento (H14).

Tabela 2 – Composição química dos substratos de alumínio

Substrato	Cu (%)	Zn (%)	Al (%)	Mn (%)	Si+Fe (%)	Outros (%)
Alumínio	0,2	0,1	99	0,05	0,5	0,15

Fonte: O autor

4.1.1 Geometria dos substratos

A Figura 27 apresenta o desenho esquemático com as dimensões dos substratos de alumínio.

Figura 27 - Desenho esquemático do substrato.

Fonte: O autor

4.1.2 Preparação dos substratos

A preparação da superfície dos substratos antes da deposição é descrita a seguir. Vale ressaltar que as chapas de alumínio foram usadas em seu estado “como fornecido” para a fabricação do substrato.

Após a fabricação dos substratos, eles tiveram sua superfície lixada com lixas de SiC (#400, #600 e #1200), seguido de polimento com pasta de diamante de 9 μm e 3 μm , e posterior polimento com sílica coloidal de granulometria 0,04 μm . O substrato foi então limpadado em banho de álcool, no ultrassom, para retirada de qualquer resíduo.

Toda preparação foi realizada em uma politriz Struers, modelo Tegra Pol-25, pertencente ao Laboratório de Fenômenos de Superfície da Escola Politécnica da USP (LFS-EPUSP).

4.1.2.1 Caracterização do substrato de alumínio

Foram realizadas medidas de nanoindentação no substrato de alumínio para determinação de dureza (H) e módulo de Young (E). Foram realizadas 10 indentações, com carga de 10 mN. O equipamento usado foi um triboindentador Hysitron TI950 pertencente no Laboratório de Fenômenos de Superfície (LFS), do Departamento de Engenharia Mecânica da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EPUSP-São Paulo).

4.2 OBTENÇÃO DOS FILMES

Neste trabalho os filmes finos foram depositados em um sistema Triodo Magnetron Sputtering (TMS). Nesse processo de deposição, os parâmetros de ensaio que foram variados foram: a tensão de polarização (*bias*) em – 40, - 75 e – 100 V, e o Fluxo de Nitrogênio (N_2): constante ou variável. Para o filme com fluxo de N_2 constante, foi fixado um valor de fluxo constante em 7,7 sccm. Para o filme com variação do fluxo do N_2 (que iremos nesta Tese chamar de filme “gradado”), o fluxo de N_2 foi inicialmente estabelecido para 1,5 sccm, sendo aumentado após 1 minuto para 2,3 sccm e, depois disso, foi aumentado em passos de 0,4 sccm / min até o nível de 7,7 sccm ser alcançado. Em seguida, o fluxo de N_2 foi mantido constante durante os 15 minutos restantes de deposição. Na Figura 28 é mostrada essa relação.

Figura 28- Relação do fluxo de N_2 em função do tempo. a) Fluxo de N_2 constante; b) Fluxo de N_2 variável.

Fonte: O autor

Todas as deposições foram realizadas no Centro de Ciências Tecnológicas (CCT)- Laboratório de Plasmas, Filmes e Superfícies (LPFS), da Universidade do Estado de Santa Catarina-UDESC, com o auxílio do Prof. Dr. Luis César Fontana. Na Figura 29 é possível observar a câmara de deposição.

Figura 29 – (a) Câmara de deposição utilizada para obtenção dos filmes. (b) Fonte para geração do plasma.

Fonte: O autor

Na câmara de deposição, o alvo utilizado foi um disco de titânio (Ti), com composição de 99,5%; 5 mm de espessura e 100 mm de diâmetro. A distância tela-alvo foi de 20 mm, com malha 1 x 1 mm. A superfície do alvo foi bombardeada com íons antes da deposição, com o intuito de remover contaminações e/ou óxidos da superfície. A distância substrato- alvo foi fixada em aproximadamente, 60 mm. O fluxo de argônio (99,999%) e N_2 (99,999%) foram monitorados usando controladores de fluxo de massa (fundo de escala de 20 sccm). A pressão total foi mantida constante

em 0,40 Pa e monitorada com um medidor capacitivo. Para todas as condições, o tempo de deposição foi de 30 min e uma camada intermediária de Ti foi depositada durante 2 min antes da adição de N₂ no reator, a fim de melhorar a adesão do filme. A temperatura de trabalho foi de 300 °C. A taxa de deposição foi de, aproximadamente, 65 nm/min, resultando na espessura do filme de, aproximadamente, 1,5 – 2 µm. O resfriamento durou aproximadamente 40 min, até chegar na temperatura ambiente, sob vácuo.

Antes da deposição, todas as amostras foram polidas, como citado no item 4.1.2 e foram limpas em tetracloroetileno durante 10 min, em um aparelho de ultrassom.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES FINOS

Os filmes finos depositados sobre os substratos de alumínio foram caracterizados por:

- Difração de Raios-X por ângulo rasante (GIXRD), que forneceu informações sobre tamanho de cristalito, orientação preferencial e permitiu estimar a tensão residual dos filmes sob diferentes valores de *bias*;
- Ensaio de tração em escala reduzida;
- Microscopia Eletrônica de Varredura de Alta Resolução (*FEG, Field Emission Gun*), para verificação, na seção transversal, do crescimento dos filmes nas diferentes condições de deposição,
- *TEM* (transmission electron microscopy) :Os filmes finos de TiN foram analisadas em uma Hitachi H-9500 TEM operando a 200 keV com um filamento LaB6. Um Filtro de Imagem Gatan (GIF) Quantum SE também foi usado para análise EFTEM;
- Nanoindentação instrumentada, que forneceu valores de dureza e módulo de Young reduzido;

- Teste de riscamento (*scratch test*)

Esses ensaios serão detalhados a seguir.

4.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura de Alta Resolução (FEG, *Field Emission Gun*)

A técnica de FEG foi utilizada para verificação, na seção transversal, do crescimento dos filmes nas diferentes condições de deposição. As medições foram realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica, pertencente ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade de São Paulo. O equipamento utilizado foi um modelo F50 da marca FEI. Foram observadas as estruturas colunares das seguintes condições: - 40 V e - 100 V (fluxo N₂ constante); - 40 e - 100 V (fluxo N₂ variável).

4.3.2 Nanoindentação Instrumentada

Utilizou-se a técnica de nanoindentação instrumentada para medir valores de dureza e módulo de Young dos filmes depositados. Utilizou-se um penetrador do tipo Berkovich e a carga utilizada foi de 5 mN. O equipamento usado foi um triboindentador Hysitron TI950 pertencente no Laboratório de Fenômenos de Superfície (LFS), do Departamento de Engenharia Mecânica da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EPUSP-São Paulo). Foram realizadas 10 medições para cada condição de deposição.

4.3.3 Difração de Raios-X por ângulo rasante (*GIXRD*)

Foram realizadas análises de DRX no Centro de Ciências de Tecnologia dos Materiais (CCTM) do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), sob supervisão do Prof. Nelson Batista de Lima. O difratômetro utilizado para essa análise foi o modelo Miltiflex, da marca Rigaku na configuração θ -2 θ . Realizou-se uma varredura de 25° a 80°, radiação Cu K-alpha, passo de 0,08° e taxa de varredura de 6 segundos / passo. Foram utilizados ângulos de 3,5, 7,10,12 e 15°.

4.3.4 Ensaio de tração em escala reduzida

Os ensaios de tração em escala reduzida foram realizados no Laboratório de Fenômenos de Superfície (LFS), do Departamento de Engenharia Mecânica da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EPUSP). Esse equipamento foi desenvolvido no mesmo Laboratório, como parte do mestrado do autor (SILVA, 2014). O equipamento possui um microscópio acoplado (com capacidade de aumento de 480 vezes) para a aquisição de imagens da evolução da fratura (trincas) no filme *in situ*. O microscópio utilizado foi o da marca DinoLite, modelo AM4013ZT4.

A Figura 30 mostra a posição do microscópio com relação à superfície do filme fino depositado sobre alumínio. A principal vantagem deste equipamento comparado com o de tração convencional é que, como o sistema é composto de um eixo com rosca esquerda e direita, a imagem permanece praticamente estática durante todo o ensaio. Com isso, é possível observar-se a evolução da fratura (trincas) no filme. A velocidade utilizada no ensaio foi de 0,01 mm/min e o equipamento tem capacidade para tracionar até 10 kN.

Figura 30 - Equipamento de tração em escala reduzida.

Fonte: O autor

4.3.5 Ensaio de riscamento (*scratch test*)

Os ensaios de riscamento foram realizados no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (PMT-EPUSP). O equipamento utilizado foi um microtribometro CETR, modelo UMT-2. Foi utilizada 1N como pré-carga, aumentando a carga progressivamente (modo *Progressive Load*). Foi usado um indentador cônico de diamante, com ângulo de 120° e raio de ponta de 200 µm. A taxa de deslocamento foi programada em 10 mm/min em ambos os substratos, gerando uma trilha de aproximadamente 3 mm de comprimento.

4.3.6 TEM (*Transmission Electron Microscopy*)

Os experimentos do TEM foram conduzidos em dois microscópios: um microscópio Hitachi H-9500 (filamento de LaB₆, 200 keV), utilizando um sistema Gatan Quantum SE EELS (*Electron Eenergy Loss Spectroscopy*), na instalação MIAMI-2 (University of Huddersfield, UK), e, para o filme fino depositado na condição de fluxo de N₂ variável um Jeol JEM 2100F (canhão de *FEG*, 200 keV), com um sistema EELS Quantum Electron Gatan 963, no Laboratório de Desenvolvimento e Análise de Materiais de Baixa Ativação (Oak Ridge National Laboratory, EUA). O objetivo foi avaliar os gradientes de concentração de nitrogênio no filme gradado comparado com a condição padrão, e o segundo sistema foi necessário devido à sua melhor resolução de energia. As amostras foram obtidas por extração de lamelas de Feixe de Íons Focalizados (FIB).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 GIXRD

5.1.1 Determinação das fases e tamanho de cristalito TiN

A seguir, serão mostrados os difratogramas, obtidos via GIXRD, dos filmes finos de TiN depositados sobre alumínio. Os difratogramas estão separados por fluxo de N₂, com o objetivo de verificar se o aumento de *bias* influencia na orientação preferencial das fases formadas, assim como no tamanho de cristalito. Foi utilizado um ângulo rasante de 15°, já que para esse valor de ângulo rasante toda a espessura do filme é penetrada pela difração. Os picos não identificados no difratograma referem-se aos planos cristalográficos do substrato, alumínio.

5.1.1.1 Fluxo N₂ constante

Os difratogramas para as condições de -40, -75 e -100V de *bias* são mostrados (Figura 31). Verifica-se que, em todas condições de *bias* aplicado, o filme formado é TiN. Nas condições de -40 e -75 V, existe uma orientação preferencial notável para o plano (200). Já para a condição -100 V, essa orientação preferencial já não é tão notável assim.

É possível que a partir de valores próximos de -100V de *bias* aplicado, para essas condições dos filmes depositados, aconteça a mudança de orientação preferencial do plano (200) para o plano (111). A relação *bias* e mudança da orientação preferencial para filmes finos de TiN não é comum (XI, 2018; ZHITOMIRSKY, 2000; HE, 2017).

Esse comportamento pode ser explicado pela relação entre a energia dos íons incidentes na superfície do filme durante a deposição. Como o aumento do *bias* está ligado diretamente com a energia com que esses íons incidem, quanto maior o *bias*, maior é essa energia. Dependendo desse valor energético, um maior volume do material depositado é atingido por esses íons, levando a um efeito em cascata, que penetram mais ao longo do perfil do filme, aumentando o número de defeitos cristalinos, que podem causar recristalização do material, alterando a orientação preferencial (Tay, 1999). Uma outra explicação para esse tipo de comportamento é

que essa mudança de orientação preferencial pode ser explicada pela competição entre a energia superficial e a energia de formação epitaxial. Quanto maior a energia (maior *bias*), existe uma maior mobilidade atômica, que tem maior propensão de nuclear grãos com orientação (111) (MEI, 2018; PHANI, 2001).

Figura 31 - Difrátograma obtido via GIXRD dos filmes finos de TiN, depositados sobre alumínio, na condição de fluxo de N₂ constante, para os *bias* de - 40,-75 e -100V.

Fonte: O autor

Com os dados obtidos pelo difratograma foi verificado que a mudança do *bias* influencia no tamanho dos cristalitos dos planos cristalográficos. Os resultados estão na Tabela 3. Na Figura 32 é mostrado um desenho esquemático de um pico de um plano cristalográfico genérico para demonstrar como foram retirados os valores para o cálculo. Na Figura 33 é mostrada a curva da relação do *bias* aplicado com o tamanho de cristalito. Para calcular o tamanho de cristalito, foi utilizada a equação de Scherrer (9) (CULLITY, 2014), mostrada abaixo.

$$t = \frac{0,9\lambda}{B \cdot \cos \theta_B} \quad (9)$$

Onde:

t = tamanho de cristalito (nm);

$\lambda = 0,154$ nm;

$B = \theta_1 - \theta_2$ = largura a meia-altura (em radianos), obtida experimentalmente;

θ_B = ângulo de Bragg, obtido experimentalmente.

Figura 32- Desenho esquemático de um pico de um plano cristalográfico genérico.

Fonte: Adaptado (CULLITY,2014)

Tabela 3 - Tamanho de cristalito dos planos cristalográficos do TiN depositado sobre alumínio para todas condições de bias aplicado, fluxo N₂ constante (dados em nanômetros).

Condição	TiN (111)	TiN (200)	TiN (220)	TiN (311)
-40 V / N ₂ constante	10,6	11,7	7,2	6,6
- 75 V / N ₂ constante	14,7	12,9	9,4	7,6
- 100 V / N ₂ constante	10,3	9,4	6,1	5,2

Fonte: O autor

Figura 33 - Relação do tamanho de cristalito dos planos cristalográficos do filme fino de TiN depositado sobre alumínio com os bias aplicados, para a condição de fluxo de N₂ constante.

Fonte: O autor

Nota-se que o tamanho de cristalito de todos os planos cristalográficos aumenta conforme o *bias* é aumentado até - 75 V. Em - 100 V, o tamanho de cristalito diminui para todos os planos cristalográficos.

O aumento da energia pode ser responsável por um aumento na mobilidade dos adátomos (que são átomos que se encontram na superfície), que promovem a migração de partículas para os contornos de grão, aumentando o tamanho de cristalito (Mei, 2018; Tay, 1999). Esse comportamento ocorre entre -40 a - 75 V para os filmes estudados nesse trabalho, na condição de fluxo de N₂ constante.

Como explicado anteriormente há uma tendência de mudança da orientação preferencial, do plano (220) para o plano (111), de - 75 V para - 100 V *bias* aplicado, para o fluxo de N₂ constante durante a deposição. Essa tendência pode ter sido gerada pelo aumento da energia dos íons incidentes, que aumentariam o número de defeitos na rede cristalina (efeito cascata), dando origem a um aumento de locais preferenciais de nucleação, gerando grãos menores (Sundgren, 1983).

5.1.1.2 Fluxo de N₂ variável

Os resultados dos filmes finos de TiN depositados sobre alumínio na condição de fluxo de N₂ variável são mostrados abaixo. A Figura 34 mostra os difratogramas para o *bias* de - 40, - 75 e - 100 V. Os picos não identificados são os planos cristalográficos do substrato.

Como era esperado, o filme formado é de TiN. Com a introdução de fluxo de N₂ de forma gradativa, há a mudança de orientação preferencial do plano cristalográfico (200) para o plano (111). Outra informação obtida é que a alteração do *bias* não promove a mudança de orientação preferencial, fato não observado na condição de fluxo constante. Pelo difratograma também se observa que os picos dos planos (111), em todos os *bias*, não são bem definidos como na condição de fluxo de N₂ constante, indicando um gradiente de TiN não estequiométrico. O tamanho do cristalito foi calculado (somente das condições - 40 e - 100 V), utilizando a Equação de Scherrer. Os valores encontram-se na Tabela 4.

Figura 34 - Difrátograma obtido via GIXRD dos filmes finos de TiN, depositados sobre alumínio, na condição de fluxo de N₂ variável.

Fonte: O autor

A mudança do fluxo de N₂ para variável tem influência no tamanho de cristalito, quando comparado com o mesmo valor de *bias* aplicado na condição de N₂ constante. Praticamente o tamanho do cristalito na condição de N₂ variável não varia muito de um plano cristalográfico para outro. Comparando os valores dos planos (111) e (200) das duas condições de N₂, a condição de fluxo variável possui o menor tamanho de cristalito.

Alguns estudos (LIN, 2010; ZHOU, 2016) relacionam o tamanho do grão com o aumento do fluxo de nitrogênio, que diminui a mobilidade dos átomos depositados, em função da diminuição do bombardeio dos íons de argônio. Quanto maior o fluxo de nitrogênio, menor o tamanho do grão. Provavelmente esse mecanismo ocorre também em condições com fluxo de nitrogênio variável, já que existe um aumento progressivo do fluxo.

Tabela 4 - Tamanho de cristalito dos planos cristalográficos do TiN depositado sobre alumínio para todas condições de bias aplicado, fluxo N₂ variável (dados em nanômetros)

Condição	TiN (111)	TiN (200)
- 40 V / N ₂ variável	5,20	14,00
- 100 V / N ₂ variável	5,20	10,50

Fonte: O autor

5.1.1.3 Determinação da tensão residual - Fluxo N₂ constante

Nas Figuras 35,36 e 37 são mostrados os difratogramas dos filmes de TiN, nas condições de - 40,- 75 e – 100 V, respectivamente, obtidos via técnica *GIXRD*, para determinação da tensão residual, sob a condição de fluxo de N₂ constante. A ficha cristalográfica para o filme fino de TiN considerado foi a PDF nº 000-38-1420, onde o valor do parâmetro de rede é 4,2417 Å. Os picos não identificados referem-se ao substrato de alumínio. Na Tabela 5 é mostrado o espaçamento interplanar dos diferentes planos cristalográficos do filme fino de TiN

Tabela 5 - Relação dos planos cristalográficos do TiN e o respectivo espaçamento interplanar.

Plano cristalográfico (hkl)	d_{hkl} (Å)
(111)	2,4595
(200)	2,13
(220)	1,5061
(311)	1,2844
(222)	1,2298
(400)	1,0650

Fonte: O autor

Figura 35 - Difratoograma do TiN depositado sobre alumínio na condição de - 40 V, fluxo N₂ constante.

Fonte: O autor

Observa-se a formação de TiN, como era esperado e, conforme o ângulo rasante incidente (α) é aumentado, mais intenso ficam os picos de alumínio, indicando que o substrato foi atingido. Com isso, pode-se afirmar que toda a estrutura do TiN foi atingida. Nessa condição, foram utilizados ângulos rasantes (α) de 3, 7, 10, 12 e 15°. Na condição de - 75 V, os ângulos rasantes utilizados foram os mesmos, porém em $\alpha = 12^\circ$ só foi realizada uma varredura 2Θ até 60° , devido a um problema durante a aquisição. Já na condição de - 100 V, foi adicionado um ângulo $\alpha = 5^\circ$ com o intuito de prevenir qualquer problema de aquisição.

Figura 36 - Difratoograma do TiN depositado sobre alumínio na condição de - 75 V, fluxo N₂ constante.

Fonte: O autor

Como esperado, o filme formado é TiN independente do *bias* aplicado. Outra informação importante é que nenhum pico de alumínio sobrepõe o pico do TiN formado nessas condições, o que ajuda na análise da tensão residual, já que é fortemente dependente da posição correta do ângulo de Bragg (2Θ).

A varredura do ângulo 2Θ utilizada foi de 30° a 85°. Portanto, nem todos os planos cristalográficos, tanto do TiN quanto do alumínio, foram adquiridos. Pelo fato de serem pouco intensos, ficaria muito difícil determinar a posição correta do plano, o que afetaria diretamente nos valores de tensão residual. É observado também, em todas as condições, que os picos de alumínio são mais “esguios” quando comparados com os picos de TiN. Isso comprova que esse material possui tamanho de grão muito superior ao do TiN em todas as condições.

Figura 37 - Difratoograma do TiN depositado sobre alumínio na condição de - 100 V, fluxo N₂ constante.

Fonte: O autor

Para a determinação da tensão residual nos filmes finos de TiN foi utilizada a técnica da variação do espaçamento interplanar d (e, conseqüentemente o parâmetro de rede " a ") em função do $\sin^2 \psi$. Ou seja, para determinação da tensão residual, foi considerado o TiN como isotrópico. A tensão residual é dada pelo coeficiente angular da reta. Na Figura 38 é mostrado um exemplo da relação de a_{hkl} em função de $\sin^2 \psi$ de um plano cristalográfico (111) para a condição de - 40 V de aplicado, na condição de fluxo de N₂ constante.

Figura 38 - Relação do parâmetro de rede de um plano cristalográfico (111) em função do $\sin^2\psi$ de um filme fino de TiN, na condição -40 V, fluxo N_2 constante.

Fonte: O autor

Na Tabela 6 são mostrados os valores de tensão residual nos filmes finos de TiN, depositados com N_2 constante.

Tabela 6 - Valores de tensão residual de filmes finos de TiN depositados sobre substrato de alumínio sob diferentes condições de bias e com fluxo de N_2 constante. (* valores em GPa).

Bias (V)	σ_{res} (111)	R^2	σ_{res} (200)	R^2	σ_{res} (220)	R^2	σ_{res} (311)	R^2
- 40	- 6,34	0,91	- 6,86	0,95	- 4,54	0,98	-2,23	0,83
- 75	- 8,00	0,93	- 5,94	0,99	- 4,14	0,98	- 2,84	0,99
- 100	- 7,96	0,13	- 6,43	0,37	- 4,69	0,98	- 3,21	0,99

Fonte: O autor

Nota-se que para as condições de – 40 e – 75 V, o valor de R^2 obtido para todos os planos cristalográficos são superiores a 0,80, o que confere uma alta confiabilidade nessas medidas. Já na condição – 100 V, os planos (111) e (200) tiveram R^2 inferior a 0,4, e os planos (220) e (311) quase 1,0. Ou seja, na condição – 100 V as medidas dos dois primeiros planos não são confiáveis. Esse resultado corrobora com *Cullity, 2014* que afirma que as posições dos planos cristalográficos com maior 2θ são mais confiáveis, segundo a derivada da Lei de Bragg (equação 10):

$$\frac{d\theta}{dd} = \frac{-1}{d} \operatorname{tg} \theta \quad (10)$$

As médias das tensões residuais considerando todos os planos e somente os planos com maior R^2 seguem abaixo na Tabela 7.

Tabela 7 - Média das tensões residuais dos filmes finos de TiN depositados sobre alumínio sob diferentes condições de *bias*, fluxo constante. (* valores em GPa).

Condição	σ_{res} todos planos	σ_{res} 2 últimos planos
- 40 V	- 4,99 ± 2,09	- 3,38 ± 1,64
- 75 V	- 5,23 ± 2,24	- 3,49 ± 0,92
- 100 V	- 5,57 ± 2,06	- 3,95 ± 1,04

Fonte: O autor

Em todas as condições, a natureza da tensão residual é compressiva, e está na ordem de GPa, mesma ordem de grandeza esperada para esses filmes.

Em todas as condições, a tensão residual média está em torno de – 3,4 a – 5,6 GPa. Considerando a alta dispersão para todos os planos cristalográficos, é possível afirmar que o valor de tensão residual é o mesmo para todos os *bias* aplicados.

Para os filmes depositados sob a condição de fluxo de N_2 variável, a tensão residual não foi obtida devido à dificuldade em se obter corretamente o valor do Θ_B , devido à introdução do gradiente de N durante a deposição da camada.

Ou seja, ao longo do filme existe uma gradação de N_2 , formando um TiN_x , até que o N_2 seja suficiente para formar o filme de TiN estequiométrico. Logo, é provável que

exista um gradiente de parâmetros de rede ao longo do filme, o que conflita com a variação do parâmetro de rede pelas tensões residuais.

5.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DE ALTA RESOLUÇÃO (FEG)

A análise por *FEG* foi realizada com o objetivo de verificar a influência das condições de deposição (*bias* e fluxo de N_2) no crescimento dos filmes finos de TiN depositados. Nas Figuras 39 e 40, são mostradas as seções transversais para as condições – 40 e - 100 V, para as condições de fluxo de N_2 constante, e nas Figuras 42 e 43 para as condições de fluxo de N_2 variável. A seção transversal da condição de – 75 V (constante e variável) não foi realizada.

O Modelo de Zonas de Thornton (MZT) (THORNTON, 1989) relaciona parâmetros de deposição (como pressão e *bias*) no processo de deposição de filmes finos com a razão T/T_m . Na Figura 41 é mostrado esse modelo.

Figura 39 - Imagem da seção transversal, obtida via FEG, da condição - 40V, fluxo N_2 constante, para o filme fino de TiN, depositado sobre alumínio.

Fonte: O autor

Figura 40 - Imagem da seção transversal, obtida via FEG, da condição - 100V, fluxo N_2 constante, para o filme fino de TiN, depositado sobre alumínio.

Fonte: O autor

Segundo *Messier et al, 1984*, o Modelo de Zonas de Thornton pode sofrer algumas alterações em situações onde exista uma aplicação de *bias* ao substrato. Ou seja, a aplicação de *bias* afeta a estrutura física do filme. Na Figura 38 é mostrada esse esquema.

Figura 41 - Modelo de Zonas de Thornton adaptado mostrando a influência dos *bias* na microestrutura dos filmes finos obtidos via *sputtering*.

Fonte: (MESSIER, 1984)

A principal mudança é que, com o aumento do *bias*, e dependendo do valor da relação T/T_m , existe uma mudança entre as zonas propostas pelo modelo. Cada zona

tem características bem definidas do tipo de grão formado, influenciando nas propriedades do filme.

Para os filmes finos depositados nesta Tese, a Temperatura da amostra (T) foi de 573 K, e a temperatura de fusão considerada foi de 3200 K (TUNES, 2018) Logo, a relação T/T_m foi de aproximadamente 0,18.

Ou seja, para *bias* de – 40 e – 75V, de acordo com o modelo proposto por *Messier et al, 1984*, formariam uma microestrutura com características da Zona 1, que possuem grãos colunares, mas com um número razoável de vazios entre as colunas. Esse tipo de microestrutura possui uma baixa adesão entre o filme e os substratos além de propriedades mecânicas ruins.

Para os filmes depositados sobre *bias* de – 100V, a microestrutura formada teria características semelhantes a Zona T, composto de grãos fibrosos, com ótimas propriedades mecânicas e melhoria das propriedades tribológicas.

Observando as Figuras 39 e 40, para os filmes depositados sobre condição de fluxo de N₂ constante, ambas as seções possuem, visualmente, características bem semelhantes, com uma estrutura do tipo colunar. A condição de – 40V aparenta uma leve inclinação das colunas, que também parecem ser um pouco mais espessas quando comparadas com a condição – 100 V, ou seja, todas as condições apresentam basicamente as mesmas características (no que diz respeito a estrutura colunar), pertencendo, provavelmente, à mesma Zona (Zona T).

Para os filmes finos depositados sob a condição do fluxo de N₂ variável, as seções transversais são mostradas nas Figuras 42 e 43. Ambas as condições apresentam estruturas colunares, com as colunas levemente inclinadas com relação à superfície, bem semelhantes às condições de fluxo de N₂ constante.

Figura 42- Imagem da seção transversal, obtida via FEG, da condição - 40V, fluxo N₂ variável, para o filme fino de TiN, depositado sobre alumínio.

Fonte: O autor

Figura 43 - Imagem da seção transversal, obtida via FEG, da condição -100V, fluxo N₂ variável, para o filme fino de TiN, depositado sobre alumínio.

Fonte: O autor

5.3 NANOINDENTAÇÃO

5.3.1 Relação H^3/E_r^2

Para os filmes finos de TiN depositados sobre substrato de alumínio, os valores de H , E_r e a relação H^3/E_r^2 e são mostrados na Tabela 8.

Tabela 8 - Dados de H, Er, H^3/Er^2 , obtidos via nanoindentação instrumentada dos filmes finos de TiN depositados sobre substratos de alumínio sob diferentes condições de deposição.

Condição (bias/Fluxo N₂)	Er [GPa]	H [GPa]	H^3/Er^2 [GPa]
- 40V / cte	205 ± 4,8	21,3 ± 1,0	0,23 ± 0,02
- 75V / cte	205 ± 4,8	20,1 ± 1,0	0,19 ± 0,02
- 100V / cte	205 ± 4,3	23,4 ± 1,0	0,30 ± 0,03
- 40V / var	203,2 ± 11,6	19,9 ± 2,0	0,19 ± 0,04
- 75V / var	197,5 ± 9,3	22,5 ± 1,8	0,29 ± 0,05
- 100V / var	215,9 ± 11,3	24,8 ± 2,2	0,33 ± 0,06

Fonte: O autor

Na Figura 44 é mostrada a relação H^3/Er^2 graficamente. Comparando todas as condições de fluxo de N₂ (tanto constante quanto variável) o maior valor da relação foi a condição -100 V, fluxo variável. Comparando somente o grupo de fluxo de N₂ constante, a condição -100 V obteve a maior relação.

Olhando do ponto de vista da variação dos *bias*, é possível afirmar há uma influência desse parâmetro de deposição com a relação H^3/Er^2 . Para a condição de fluxo constante, a relação é praticamente a mesma para os *bias* de - 40 e - 75 V, mas são menores quando comparados com a condição - 100 V. Esse aumento da relação H^3/Er^2 pode estar relacionado com a tendência de mudança da orientação preferencial do plano (200) para o plano (111), e com o tamanho do cristalito dos planos cristalográficos da condição - 100 V, que são menores quando comparados com todos os planos cristalográficos das condições - 40 e - 75 V. Já para a condição de fluxo variável, a relação H^3/Er^2 aumenta com o *bias*.

Figura 44 - Relação H^3/E_r^2 para os filmes finos de TiN depositados sobre substrato de alumínio sob diferentes condições de deposição.

Fonte: O autor

Estudos anteriores abordam que o aumento de N_2 , em filmes finos de TiN faz a relação H^3/E_r^2 aumentar, devido a diversos fatores, entre eles:

- a incorporação de nitrogênio altera a estrutura do filme, aumentando a tensão residual compressiva (TAY, 1999);
- a introdução de nitrogênio pode aumentar o parâmetro de rede da estrutura do material depositado (CARRASCO, 2002);
- o aumento de nitrogênio pode interferir na orientação preferencial do grão (CARRASCO, 2002).

Apesar de esses estudos utilizarem valores de fluxo de N_2 fixos, do início ao fim da deposição, e os filmes depositados nesta Tese utilizarem um valor de fluxo de N_2 que foi aumentado progressivamente durante a deposição, o mesmo comportamento de aumento de H^3/E_r^2 em função do fluxo de N_2 ocorre.

Portanto, além de filmes finos depositados com fluxo de N_2 variável apresentarem maior relação H^3/E_r^2 , essa relação também cresce com o aumento do

bias, o que pode ser um indicativo de um aumento da tensão residual compressiva para esses filmes nessas condições.

5.3.2 Relação dureza (H) com *bias* e fluxo de N₂

Nas Figuras 45 e 46 são mostradas as relações de H e Er em função do *bias* aplicado, tanto para a condição de fluxo de N₂ constante quanto para a condição de fluxo de N₂ variável.

Para a condição de fluxo de N₂ constante, o aumento do *bias* de – 40 para – 75 V diminui a dureza. O aumento do *bias* entre – 75 para – 100V aumenta a dureza do filme.

Esse comportamento oscilatório está diretamente ligado ao tamanho de cristalito, obtidos experimentalmente. Entre – 40 e – 75 V, o grão para esse material, nessas condições, aumenta. Entre – 75 e – 100 V, o grão diminui.

A dureza de um material depende de alguns fatores, entre eles a espessura do filme, a estrutura do material, a tensão residual compressiva e o tamanho de cristalito.

De acordo com a Relação de *Hall-Petch*, a dureza de um material está associada diretamente ao tamanho de cristalito. Ou seja, quanto maior o tamanho de cristalito, menor a dureza desse material; quanto menor o tamanho de cristalito, maior é a dureza.

Portanto, é possível que para a condição de fluxo de N₂ constante a oscilação da dureza em função dos *bias* tenham uma contribuição maior do tamanho de cristalito e da orientação preferencial.

Já para os filmes finos com fluxo de N₂ variável, quanto maior o *bias* aplicado, maior é a dureza. Logo, a relação tamanho de cristalito e dureza não é obedecida, já que o tamanho do cristalito para o plano de orientação preferencial (111) mantém-se igual com a variação do *bias*.

Provavelmente esse aumento de dureza em função do aumento do *bias* seja em função do aumento da tensão residual compressiva, que além da contribuição do *bias* aplicado, teve uma contribuição significativa da incorporação do N₂, alterando a estrutura do filme.

Figura 45 - Relação da dureza em função do bias aplicado para o filme fino de TiN depositado sobre alumínio na condição de fluxo de N_2 constante.

Fonte: O autor

Figura 46 - Relação da dureza em função do bias aplicado para o filme fino de TiN depositado sobre alumínio na condição de fluxo de N_2 variável.

Fonte: O autor

5.4 TEM (*Transmission Electron Microscopy*)

As Figuras 47 e 48 mostram as imagens *EFTEM* obtidas para o filme com fluxo de N_2 constante e variável, somente para o *bias* de - 40 V. Os dados foram obtidos em colaboração com a *Universidade of Huddersfield-UK*, na pessoa do aluno de doutorado Mateus A. Tunes. A imagem é obtida selecionando os picos de perda de energia atribuídos a N, Ti e Al, permitindo investigar a distribuição espacial desses elementos. Observa-se que uma alta concentração de N é observada na interface, que é atribuída à difusão de N_2 na camada de TiN. Isso não é observado no filme constante. Essa diferença é atribuída à formação de TiN em baixas pressões parciais de N, que são acomodadas como defeitos na estrutura do composto. Esses defeitos (provavelmente lacunas na sub-rede intersticial) permitem que a difusão ocorra no filme graduado. O filme crescido sob condições constantes de fluxo de N_2 forma-se próximo da estequiometria ótima, produzindo uma rede não defeituosa.

Figura 47 - Resultado de EFTEM no filme constante depositado em Al. Fileira 1: próximo à interface e Fileira 2, próximo à superfície do filme TiN.

Fonte: o Autor

Figura 48 - Resultado de EFTEM no filme gradado depositado em Al. Fileira 1: próximo à interface e Fileira 2, próximo à superfície do filme TiN.

Fonte: o Autor

5.5 TESTE DE RISCAMENTO (*SCRATCH TEST*)

Os resultados dos ensaios de riscamento realizados serão apresentados e comparados separadamente, de acordo com o fluxo de N_2 durante a deposição (constante e variável). Na sequência, todas as condições de fluxo e *bias* aplicado serão comparados.

5.5.1 Fluxo N_2 constante

Para os filmes depositados na condição de fluxo de N_2 constante, foram aqisitados valores de Lc_1 (carga correspondente ao aparecimento de trincas no filme, também conhecida como falha coesiva) e Lc_2 (carga correspondente ao deslocamento do filme, também conhecido como falha adesiva), mostrados na Tabela 9. Na Figura 49 é mostrada uma trilha de riscamento, de um dos ensaios realizados, com o intuito de mostrar as falhas ao longo da distância.

A Figura 50 mostra a trilha de riscamento, obtidas via MEV de um ensaio da condição – 75 V. O propósito é diferenciar os locais onde aparecem as falhas coesivas e adesivas. Não houve a necessidade de colocar todas as imagens de todas as trilhas

ensaiadas, já que o aspecto superficial é semelhante para todos os ensaios de cada condição, alterando apenas o posicionamento da ocorrência das falhas, e, consequentemente, os valores das cargas L_{c1} e L_{c2} .

Figura 49 - Trilha de riscamento do ensaio número 2 da condição de - 40V, fluxo de N_2 constante para filme fino de TiN depositado sobre alumínio.

Fonte: O autor

O valor da carga foi determinado por meio da distância. Com o intermédio de um MEV, mediu-se a distância de aparecimento das falhas. Foi possível associar a distância, e consequentemente carga, no qual apareceram as falhas. O tamanho da trilha dos riscos, para todas as condições de deposição, é de aproximadamente 3 mm.

Figura 50 - Imagem da trilha de riscamento, obtidas via MEV, de um ensaio da condição – 75 V, fluxo de N_2 constante, indicando as falhas coesivas (1) e adesivas (2).

Fonte: O autor

Na Figura 51 é mostrado um exemplo da associação da distância com Lc_1 e Lc_2 . Nota-se que há um aumento do coeficiente de atrito em função do deslocamento do filme (Lc_2). Quanto maior o Lc_1 , mais resistente é o filme ao trincamento, assim como quanto maior o Lc_2 mais resistente é o filme ao deslocamento. Esse valor é o quanto o filme suporta de carregamento até ocorrer alguma das falhas.

Comparando os valores de *bias* aplicado (Tabela 9), os valores de Lc_1 e Lc_2 apresentam um alto valor de dispersão. Portanto, a variação do *bias*, no caso do fluxo de nitrogênio constante, não interfere no comportamento à adesão dos filmes.

Figura 51 - Gráfico Força Normal e Coeficiente de atrito em função da distância. Filme fino de TiN depositado sobre alumínio, condição - 40V, fluxo N_2 constante, ensaio número 2.

Fonte: O autor

Tabela 9 - Valores das médias dos valores de Lc1 e Lc2 para os filmes finos de TiN depositados sobre alumínio na condição de fluxo N₂ constante para os bias de - 40, - 75 e - 100 V

<i>bias</i>	Lc1 [N]	Lc2 [N]
- 40 V	2,85 ± 0,28	3,11 ± 0,39
- 75 V	2,46 ± 0,14	2,81 ± 0,32
- 100 V	2,48 ± 0,21	2,97 ± 0,15

Fonte: O autor

5.5.2 Fluxo N₂ variável

Na Tabela 10 abaixo são mostrados os resultados de Lc₁ e Lc₂ para os filmes finos de TiN depositados sobre alumínio na condição de fluxo N₂ variável, em todos *bias* aplicados. Na Figura 52 é mostrada uma trilha de riscamento, com o intuito de mostrar as falhas ao longo da distância. A Figura 53 mostra a trilha de riscamento, obtida via MEV, de um ensaio da condição – 100 V. O propósito é de diferenciar os locais onde aparecem as falhas coesivas e adesivas. Não houve a necessidade de colocar todas as imagens de todas as trilhas ensaiadas, já que o aspecto superficial é semelhante para todos os ensaios de cada condição, alterando apenas o posicionamento da ocorrência das falhas, e, conseqüentemente, os valores das cargas Lc₁ e Lc₂. Na Figura 54 é mostrado um exemplo da associação da distância com Lc₁ e Lc₂.

Figura 52 - Trilha de riscamento do ensaio número 2 da condição de - 40V, fluxo de N₂ variável para filme fino de TiN depositado sobre alumínio.

Fonte: O autor

Figura 53 - Imagem da trilha de riscamento, obtidas via MEV, de um ensaio da condição – 100 V, fluxo de N₂ variável, indicando as falhas coesivas (1) e adesivas (2).

Fonte: O autor

Tabela 10 - Valores das médias dos valores de Lc₁ e Lc₂ para os filmes finos de TiN depositados sobre alumínio na condição de fluxo N₂ variável para os bias de - 40, -75 e - 100 V

<i>bias</i>	Lc₁ [N]	Lc₂ [N]
- 40 V	2,95 ± 0,29	3,53 ± 0,17
- 75 V	2,16 ± 0,02	3,30 ± 0,07
- 100 V	2,50 ± 0,58	3,47 ± 0,04

Fonte: O autor

Ao contrário dos valores obtidos nos ensaios realizados na condição de fluxo de nitrogênio constante, os valores obtidos nos ensaios dos filmes depositados sob condição de fluxo de nitrogênio variável resultaram em uma baixa dispersão nos valores, principalmente para Lc₂.

A condição que obteve o maior valor de Lc₁ e Lc₂ (logo, a maior resistência ao aparecimento de trincas e de deslocamento do filme) foi a condição – 40 V. A que obteve o menor valor Lc₁ e Lc₂ (logo, a menor resistência ao aparecimento de trincas e de deslocamento do filme) foi a condição – 75 V. Ou seja, o aumento do *bias* aplicado não proporcionou um aumento no valor das cargas Lc₁ e Lc₂ de uma forma linear.

Outro dado importante é que, em todos *bias* aplicados na condição de fluxo de N_2 variável, tanto o valor de Lc_1 , quanto o valor de Lc_2 foi maior quando comparado com o respectivo *bias* para a condição de fluxo de N_2 constante.

Alguns estudos (SHAN, 2014; HE, 2016) avaliaram o comportamento adesivo via teste de riscamento de filmes finos cerâmicos, com diferentes valores de fluxo de N_2 fixos. Segundo esses estudos, a carga de Lc_2 aumenta para maiores valores de fluxo de N_2 utilizados na deposição, devido à formação da estrutura formada, que gera contornos de grão que não permitem a propagação das micro trincas formadas sob tensão, retardando o deslocamento do filme.

Como neste estudo, todas as condições de fluxo de N_2 variável durante a deposição apresentaram maiores valores de Lc_2 para os respectivos *bias*, quando comparados aos filmes depositados sob condição de fluxo de N_2 constante, o nitrogênio incorporado ao filme gradualmente diminui o tamanho do cristalito, inibindo a propagação de microtrincas.

O valor do tamanho de cristalito, obtido experimentalmente, na condição de N_2 variável, para – 40 V de *bias*, na orientação preferencial (111), é de 5,20 nm. A orientação preferencial (200) da condição – 40 V para o fluxo constante é de 11,70 nm.

Ou seja, o fluxo variável de N_2 ao longo da deposição dos filmes finos de TiN, para as condições utilizadas nesse trabalho, diminuem o tamanho de cristalito da orientação preferencial. Essa diminuição do tamanho de cristalito provavelmente é a responsável por inibir a propagação das microtrincas geradas sob tensão, fazendo o valor de Lc_2 aumentar.

Figura 54 - Gráfico Força Normal e Coeficiente de atrito em função da distância. Filme fino de TiN depositado sobre alumínio, condição - 40V, fluxo N₂ variável, ensaio número 2.

Fonte: O autor

5.6 ENSAIO DE TRAÇÃO EM ESCALA REDUZIDA

O ensaio de tração em escala reduzida foi utilizado para avaliar e observar o comportamento mecânico dos filmes finos de TiN depositados sob diferentes condições de deposição. A observação e avaliação do comportamento mecânico se deu pelo espaçamento de saturação de trincas (λ_{sat}) e o cálculo da tensão de cisalhamento interfacial (τ) como citado na revisão bibliográfica.

Para o cálculo do λ_{sat} , foram realizados 3 ensaios para cada condição de bias e fluxo de N₂. Na Tabela 11 são mostrados os valores de λ_{sat} e tensão de cisalhamento interfacial (τ) para todas condições de deposição. Nas Figuras 55(a-f) são mostradas as superfícies dos filmes tracionados, em todas as condições de *bias* e fluxo de N₂. A força de tração é na direção vertical.

Tabela 11 - Valores da saturação do espaçamento e tensão de cisalhamento interfacial entre trincas para todas as condições de *bias* e fluxo de N₂ dos filmes depositados sobre alumínio, sob ensaio de tração em escala reduzida.

Condição	λ_{sat} [μm]	τ [GPa]
N ₂ constante / - 40 V	36,9 $\pm$ 4,5	0,97 $\pm$ 0,57
N ₂ constante / - 75 V	31,0 $\pm$ 2,1	0,92 $\pm$ 0,54
N ₂ constante / - 100 V	21,6 $\pm$ 1,0	1,20 $\pm$ 0,64
N ₂ variável / - 40 V	32,9 $\pm$ 8,6	0,90 $\pm$ 0,39
N ₂ variável / - 75 V	35,1 $\pm$ 0,5	0,76 $\pm$ 0,03
N ₂ variável / - 100 V	35,9 $\pm$ 3,4	0,94 $\pm$ 0,19

Fonte: O autor

Com a alta dispersão dos resultados obtidos, é possível afirmar que, de uma maneira geral, a condição de fluxo de N₂ variável possui um λ_{sat} maior quando comparado com a condição de fluxo de N₂ constante. Ou seja, a decoesão do sistema filme/substrato provavelmente tende a ser mais rápida na condição do fluxo de N₂ variável, já que λ_{sat} está associado, indiretamente, à adesão do sistema.

Pelo fato de existir um gradiente de nitrogênio ao longo do perfil do filme na condição de fluxo de N₂ variável, os valores de propriedades e características do filme como por exemplo, módulo de elasticidade, tenacidade à fratura, tensão de ruptura são diferentes ao longo do filme. Isso poderia provocar uma velocidade e modo de propagação de trincas diferente quando comparada à condição de fluxo de N₂ constante, o que explicaria o alto valor de λ_{sat} .

Com relação aos valores da tensão de cisalhamento interfacial, todas as condições apresentaram valores muito próximos; basicamente não há alteração. Esse resultado pode ser explicado pelo fato de o módulo de elasticidade das condições pertencentes à condição de fluxo variável oscilarem, devido à adição de N₂. Quanto maior a tensão de cisalhamento interfacial, maior a capacidade de transferência de carga do filme. Isso significa que o filme fino suporta uma solicitação mecânica maior antes da decoesão do sistema filme/substrato, apesar de a decoesão no caso não ter sido observada.

Apesar deste tipo de caracterização mostrar que a condição de fluxo de N₂ variável tem um comportamento igual ou até pior quando comparado com a condição constante, todas as outras caracterizações mostram que a condição variável tende a ter um comportamento mecânico e adesivo superior.

Figura 55 - λ_{sat} de trincas para os filmes de TiN depositados sobre alumínio, a) – 40 V (constante) ; b) – 75 V (constante) ; c) -100 V (constante); d) - 40 V (variável); e) – 75 V (variável); f) – 100 V (variável).

Fonte: O autor

6 CONCLUSÕES

A principal conclusão desta Tese de Doutorado é que é viável a produção de filmes de TiN funcionalmente gradados, por intermédio da variação do fluxo de N₂ durante a deposição. Comparando esses filmes com os filmes obtidos sob condição de fluxo de N₂ constante, os filmes funcionalmente gradados têm um comportamento mecânico e adesivo superior.

6.1 GIXRD

- As análises via *GIXRD* mostraram que o filme formado é TiN, independente do *bias* aplicado e do fluxo de N₂. A variação do *bias* aplicado assim como do fluxo de N₂ influenciam no tamanho de cristalito (que é da ordem de nanômetros);
- Fluxo de N₂ variável altera a orientação preferencial do filme fino de TiN depositado, quando comparado com a condição de fluxo de N₂ constante;
- O *bias* aplicado gera tensão residual de natureza compressiva (da ordem de GPa], na condição de fluxo de N₂ constante. Para os filmes depositados sob a condição de fluxo de N₂ variável, todas as análises indicam que a tensão residual é compressiva da mesma magnitude que a condição de fluxo de N₂ constante

6.2 NANOINDENTAÇÃO INSTRUMENTADA

- O módulo de elasticidade reduzido (*E_r*) dos filmes depositados sob a condição de fluxo de N₂ variável oscilaram com a variação da aplicação de *bias*;

- De uma maneira geral, filmes depositados sob a condição de fluxo de N_2 variável apresentam maior dureza (H), maior módulo de elasticidade reduzido (E_r) e maior relação H^3/E_r^2 quando comparados com os filmes depositados sob a condição de fluxo de N_2 constante.

6.3 TEM/FEG

- Para os filmes finos depositados sob a condição de fluxo de N_2 variável, nitrogênio difunde para a interface, mostrando que há uma distribuição não homogênea de N_2 ao longo do filme. Já para os filmes depositados sob a condição de fluxo de N_2 constante, a distribuição de nitrogênio ao longo dos filmes é homogênea;
- As seções transversais dos filmes finos depositados mostram que a estrutura é colunar, e que todas as condições de deposição pertencem à mesma zona, segundo o MZT.

6.4 TESTE DE RISCAMENTO (*SCRATCH TEST*)

- Filmes finos depositados sob a condição de fluxo N_2 variável apresentaram maiores valores de carga crítica para falha adesiva (L_{c2}), em todas condições de *bias* aplicado.

6.5 ENSAIO DE TRAÇÃO EM ESCALA REDUZIDA

- Filmes finos de TiN depositados sob fluxo de N_2 variável apresentaram, de uma forma geral, um λ_{sat} maior quando comparado com filmes finos de TiN depositados sob fluxo de N_2 constante; portanto, de acordo com essa técnica de caracterização, a adesão dos filmes depositados sob fluxo de N_2 variável é pior quando comparada com os filmes depositados sob a condição de fluxo de N_2 constante.

REFERÊNCIAS

- AGRAWAL, D. C.; RAJ, R. Measurement of the ultimate shear strength of a metal-ceramic interface. **Acta Metallurgica**. Vol. 37, No. 4, Pp. 1265-1270, 1989.
- AHMED, A. *et al.* Stress Evolution and cracking of crystalline diamond thin films on ductile titanium substrate: Analysis by micro-Raman spectroscopy and analytical modelling. **Acta Materialia**, v.59 (2011), p. 5422–5433.
- ALVES, A.A.; SAGÁS, J. C.; DAMIÃO, A.J.; FONTANA, L.C. Drude's Model Optical Parameters and the Color of TiN_x Films Obtained Through Reflectivity Measurements. **Brazilian Journal of Physics**, v. 45, (2015), p. 59–63.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - **ASTM C1624** – 05: Standard Test Method for Adhesion Strength and Mechanical Failure Modes of Ceramic Coatings by Quantitative Single Point Scratch testing. Designation.
- ARSHI, N. *et al.* Effect of nitrogen flow rate on the properties of TiN film deposited by e beam evaporation technique. **Applied Surface Science**, v. 258 (2012), p. 8498–8505.
- ATAR, E. *et al.* Residual stresses in (Zr,Hf)N films (up to 11.9 at.% Hf) measured by X-ray diffraction using experimentally calculated XECs. **Surface & Coatings Technology**, v. 191 (2005), p. 188–194.
- AZADI, A. *et al.* Mechanical behavior of TiN/TiC multilayer coatings fabricated by plasma assisted chemical vapor deposition on AISI H13 hot work tool steel. **Surface & Coatings Technology**, v. 245 (2014), p. 156–166.
- BAPTISTA A., *et al.* On the physical vapour deposition (PVD): evolution of magnetron sputtering process for industrial application. **Procedia Manufacturing**, v. 17, 2018, p.746-757.
- BEAKE, B.D. *et al.* Influence of mechanical properties on the nanoscratch behaviour of hard nanocomposite TiN/Si₃N₄ coatings on Si. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 39 (2006), p. 1392–1397.
- BOUZAKIS, K.-D.; *et al.* Ambient and elevated temperature properties of TiN, TiAlN and TiSiN PVD films and their impact on the cutting performance of coated carbide tools. **Surface & Coatings Technology** v.204 (2009) p.1061–1065.
- BUNSHAH, R.F. Deposition Technologies, properties and application. **Handbook of Hard Coatings**, 1st. Ed., New York, Noyes Publications, p. 108-173, 2001.
- CAI, A.; XIAO HUANG. Q. YANG AND DOUG NAGY. Tribological behaviours of titanium nitride and chromium nitride based pvd coating systems. **Proceedings of ASME TURBO EXPO 2012 GT2012** June 11-15, 2012, Copenhagen, Denmark.
- CARRASCO, A. *et al.* Titanium nitride coatings on copper alloy prepared by dc reactive magnetron sputtering. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 145 (2004), p. 371–376.
- CARRASCO, C.A. *et al.* The relationship between residual stress and process parameters in TiN coatings on copper alloy substrates. **Materials Characterization**, v. 48 (2002), p. 81–88.

CHAKRAVARTHY G.V. *et al.* A comparative study on wear behavior of TiN and diamond coated WC–Co substrates against hypereutectic Al–Si alloys. **Applied Surface Science**. V. 261 (2012) p. 520–527.

CHAVDA, M.R.; CHAUHAN, K.V.; RAWAL, S.K. Effect of gas ratio on tribological properties of sputter deposited TiN coatings. AIP Conference **Proceedings** **1728**, 020213 (2016).

CHEN, B.F. *et al.* In situ observation of the cracking behavior of TiN coating on 304 stainless steel subjected to tensile strain. **Thin Solid Films**, v. 352 (1999), p. 173-178.

CHEN, JIAN; LI, HENG; BEAKE, BEN D. Load sensitivity in repetitive nano-impact testing of TiN and AlTiN coatings. **Surface & Coatings Technology**, v. 308 (2016), p. 289–297.

CHEN, NAN-HUNG *et al.* Antimicrobial copper-containing titanium nitride coatings Co-deposited by arc ion plating/magnetron sputtering for protective and decorative purposes. **Surface & Coatings Technology**, v. 253 (2014), p. 83–88.

CHEN, XIAO *et al.* Effects of substrate bias voltage on mechanical properties and tribological behaviors of RF sputtered multilayer TiN/CrAlN films. **Journal of Alloys and Compounds**. v. 665. (2016) p.210-217.

CHENG, Y.H.; BROWNE, T.; HECKERMAN, B.; MELETIS, E.I. Mechanical and tribological properties of nanocomposite TiSiN coatings. **Surface & Coatings Technology**. v.204 (2010) p. 2123–2129.

COZZA, R.C.; TANAKA, D.K.; SOUZA, R.M. Micro-abrasive wear of DC and pulsed DC titanium nitride thin films with different levels of film residual stresses **Surface & Coatings Technology**. V.201 (2006). p. 4242–4246.

CULLITY, B.D. Elements of X-Ray Diffraction. Third Edition. Pearson Education Limited, 2014.
DETOR, ANDREW J. *et al.* Stress and microstructure evolution in thick sputtered films. **Acta Materialia**, v. 57 (2009) p. 2055–2065.

DEVIA, D.M. *et al.* Applied TiAlN coatings deposited by triode magnetron sputtering varying the bias voltage. **Surface Science**, v. 257 (2011), p. 6181–6185.

DIETER, George E. *Metalurgia Mecânica*. Segunda Edição. Editora Guanabara Dois. 1981.
FONTANA, L.C.; MUZART, J.L.R. Triode magnetron sputtering TiN film deposition. **Surface and Coatings Technology**, v. 114 (1999), p. 7–12.

DUBEY, P. *et al.* Effect of bias induced microstructure on the mechanical properties of nanocrystalline zirconium tungsten nitride coatings. **Surface & Coatings Technology**. V. 313 (2017), p. 121–128.

FRANCO JUNIOR, ADONIAS RIBEIRO. **Obtenção de revestimentos dúplex por nitretação a plasma e PVD-TiN em aços ferramenta AISI D2 e AISI H13**. Tese apresentada à EPUSP-Depto. Engenharia Metalúrgica e de Materiais. 2003.

GALVAN, D.; PEI, Y.T.; DE HOSSON, J.TH.M. Deformation and failure mechanism of nano-composite coatings under nano-indentation. **Surface & Coatings Technology**, v. 200 (2006), p. 6718–6726.

GANGOPADHYAY, S. *et al.* Effect of substrate bias voltage on structural and mechanical properties of pulsed DC magnetron sputtered TiN–MoS_x composite coatings. **Vacuum**, v. 84 (2010), p. 843–850.

GÓMEZ, A.G. *et al.* Residual stresses in titanium nitride thin films obtained with step variation of substrate bias voltage during deposition. **Surface & Coatings Technology**. V. 204 (2010). p. 3228–3233.

GRAÇA, S.; CARVALHO, P. A.; COLAÇO, R. Dislocation structures in nanoindented ductile metals – a TEM direct observation, **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 44 (2011) 335402 (8pp).

GRIGORAS, KESTUTIS *et al.* Conformal titanium nitride in a porous silicon matrix: A nanomaterial for in-chip supercapacitors. **Nano Energy**. V., 26 (2016), p.340–345.

GUNNARS, A.; ALAHELISTEN, A. Thermal stresses in diamond coatings and their influence on coating wear and failure. **Surface and Coatings Technology**, v. 80 (1996), p.303-312.

HAN, KECHANG; LIN, GUOQIANG; DONG, CHUANG; LIU, YIQI. Nitrogen concentration dependent mechanical properties of TiN_x single-phase films (0.75 < x < 0.99). **Ceramics International**, v. 42 (2016), p. 10332–10337.

HE, CHUN-LIN *et al.* Effect of nitrogen flow rate on structure and adhesion strength of magnetron sputtered Ti-Si-N. NANOCOMPOSITE FILMSMATEC WEB OF CONFERENCES 67, 04015 (2016) SMAE 2016.

HE, CHUN-LIN, *et al.* Influence of bias voltage on structure, mechanical and corrosion properties of reactively sputtered nanocrystalline TiN films. **Journal of Iron and Steel Research International**, v. 24, (2017), p. 1223-1230.

HUANG, JIA-HONG; LAU, KIANG-WEE; YU, GE-PING. Effect of nitrogen flow rate on structure and properties of nanocrystalline TiN thin films produced by unbalanced magnetron sputtering. **Surface & Coatings Technology**, v. 191 (2005), p. 17–24.

IKEDA, TSUTOMU; SATOH, HIROSHI. Phase formation and characterization of hard coatings in the ti-al-n system prepared by the cathodic arc ion plating method. **Thin Solid Films**, v. 195 (1991) p.99-110.

JEONG, JEUNG-HYUN; KWON, DONGIL. Evaluation of the adhesion strength in DLC film-coated systems using the film-cracking technique. **Journal of Adhesion Science and Technology**, v. 12, n. 1, (1998), p. 29-46.

JEYACHANDRAN, Y.L. *et al.* Properties of titanium nitride films prepared by direct current magnetron sputtering, **Materials Science and Engineering**, A 445–446 (2007), p. 223–236.

JINDAL, P.C. *et al.* Performance of PVD TiN, TiCN, and TiAlN coated cemented carbide tools in turning. **International Journal of Refractory Metals & Hard Materials**.v.17 (1999) p. 163-170.

KABIR, M.S.; MUNROE, P.; ZOU, Z.; XIE, Z. Study of the structure, properties, scratch resistance and deformation behaviour of graded Cr-CrN-Cr(1-x)Al_xN coatings. **Ceramics International**, v. 44 (2018), P. 11364–11373.

KELLY, J.; ARNELL, R.D. Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications. **PVacuum**. V. 56 (2000). p.159-172.

KNOTEK, A; ELSING, R.; KRAMER, G.; JUNGBLUT F. On the origin of compressive stress in PVD coatings — an explicative model. **Surface and Coatings Technology**, v. 46 (1991), p. 265—274.

KONG, YING; TIAN, XIUBO; GONG, CHUNZHI; CHU, PAUL K. Enhancement of toughness and wear resistance by CrN/CrCN multilayered coatings for wood processing. **Surface & Coatings Technology**, v. 344 (2018), p. 204–213.

KUMAR, DINESH *et al.* Film thickness effect and substrate dependent tribo-mechanical characteristics of titanium nitride films. **Surfaces and Interfaces**, v. 12 (2018), p. 78–85.

LAGATTA, CRISTIANO FERNANDES. **Medição de tensões residuais em filmes finos durante o processo de deposição**. Dissertação de mestrado. EPUSP. Engenharia Mecânica, 2011.

LEE, S.Y.; KIM, G.S.; HAHN, J.H. Effect of the Cr content on the mechanical properties of nanostructured TiN/CrN coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 77–178 (2004), p. 426–433.

LEYLAND, A.; MATTHEWS, A. On the significance of the H/E ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimised tribological behaviour. **Wear**, v. 246 (2000), p. 1–11.

LI, XING'AO *et al.* Effect of N_2 -gas flow rates on the structures and properties of copper nitride films prepared by reactive DC magnetron sputtering. **Vacuum**, v. 89 (2013), p. 78-81.

LOUSA, A.; ESTEVE, J.; MEJIA, J.P.; DEVIA, A. Influence of deposition pressure on the structural mechanical and decorative properties of TiN thin films deposited by cathodic arc evaporation. **Vacuum**, v. 81 (2007), p. 1507–1510.

MADY, A. E. K.; GÓMEZ, A. G.; SOUZA, R.M.; TANAKA, D.K. Cálculo de tensões residuais em filmes finos através de difração de raios-X com ângulo de incidência rasante. IX ENCONTRO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DO LFS, 24 julho de 2008.

MAHESH, A. *et al.* Investigation of the microstructure and wear behaviour of titanium compounds reinforced aluminium metal matrix composites. **Materials Research Express**. v. 6 (2019) p. 026516.

MEI, HAI-JUAN *et al.* Microstructure and residual stress of TiN films deposited at low temperature by arc ion plating. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 28(2018), p. 1368–1376.

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

MOLARIUS, J. M.; KORHONEN, A. S. Ti–N phases formed by reactive ion plating. **Journal of Vacuum Science & Technology**, v. A 3, p. 2419 (1985).

MULLER, D.; FROMM, E. Mechanical properties and adhesion strength of TiN and Al coatings on HSS, steel, aluminium and copper characterized by four testing Methods. **Thin Solid Films**, v. 270 (1995), p. 411- 416.

MUSIL, A.; KUNC, F.; ZEMAN, H.; POLAKOVA, H. Relationships between hardness, Young's modulus and elastic recovery in hard nanocomposite coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 154 (2002), p. 304–313.

NASCIMENTO, FILIPE MIGUEL FERREIRA. **Processamento por Fricção Linear Caracterização e análise de ligas de alumínio processadas AA5083-O e AA7022-T6**.

Dissertação para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Materiais. Instituto Superior Técnico. Universidade de Lisboa. 2007.

NIYOMSOAN, S. *et al.* Variation of color in titanium and zirconium nitride decorative thin films. **Thin Solid Films**, v. 415 (2002), p.187–194.

NOSE, M. *et al.* Colorimetric properties of ZrN and TiN coatings prepared by DC reactive sputtering. **Surface and Coatings Technology**, v. 142-144 (2001), p. 211- 217.

NOTAS DE AULA FISICA EXPERIMENTAL ESCOLA DE ENGENHARIA USP LORENA. OHRING, M. **The Materials Science of thin films**. 2001.

OETTEL, A.; WIEDEMANN, R. Residual stresses in PVD hard coatings. **Surface and Coatings Technology**. V, 76-77 (1995). P. 265-273.

OLLENDORF, H.; SCHNEIDER, D. A comparative study of adhesion test methods for hard coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 113 (1999), p. 86–102.

ONO, T.; UEMURA, M.; YATSUZUKA, M. Adhesion improvement of TiN film on tool steel by a hybrid process of unbalanced magnetron sputtering and plasma-based ion implantation. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research**. Section B. V. 257 (2007). p. 786–789.

PERRY, A.J.; SCHOENES, J. Variations in the colour of group IV B nitride films. **Vacuum**, v. 36, numbers 1-3, p.149 -155, 1986.

PERRY, A.J.; SIMMEN, L.; CHOLLET, L. Ion-Plated HfN coatings. **Thin Solid Films**, v, 118 (1984), p. 211-271.

PERRY, ANTHONY J.; SUE, J. ALBERT; MARTIN, PHILIP J. Practical measurement of the residual stress in coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 81 (1996), p. 17-28.

PETLEY, VIJAY *et al.* Stress evolution mechanism of NiCr thin films on titanium alloy. **Journal of Alloys and Compounds**. V. 695 (2017), p. 2253-2260.

PHANI, A.R.; KRZANOWSKI, J.E. Preferential growth of Ti and TiN films on Si(111) deposited by pulsed laser deposition. **Applied Surface Science**, v. 174 (2001), p. 132- 137.

PULECIO, SARA AIDA RODRÍGUEZ. **Modelamento do ensaio de indentação instrumentada usando elementos finitos e análise dimensional – análise de unicidade, variações experimentais, atrito e geometria e deformações do indentador**. Tese apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Engenharia. São Paulo. 2010.

QUAEYHAEGENS, A., *et al* Interface study of TiN and Ti-TiN-coated stainless steel AISI 304 with asymmetric glancing angle x-ray diffraction and classical bragg-brentano x-ray diffraction. **Thin Solid Films**, v. 197(1991), p. 31- 46.

RECCO, ABEL ANDRÉ CÂNDIDO. **Deposições reativas por triodo magnetron sputtering: Influência da malhada tela no processo de envenenamento do alvo de TiN**. Dissertação de Mestrado, Universidade do Estado de Santa Catarina, Joinville, Santa Catarina, 2004.

RECCO, ABEL ANDRÉ CÂNDIDO. **Estudo da obtenção e das propriedades dos filmes de TiN e TiC depositados sobre aços ferramentas AISI H13 e D2**

nitretados e não nitretados. Tese de doutorado. EPUSP. Engenharia Metalúrgica e de Materiais. São Paulo. 2008.

REINERS, GEORG, BECK, UWE, HERMANN A. JEHN. Decorative optical coatings. **Thin Solid Films**, v. 253 (1994), p. 33- 40.

REN, ZHIJUN; ZHANG, DONGMING; WANG, ZAIYI. Stacks with TiN/titanium as the bipolar plate for PEMFCs. **Energy**, v. 48 (2012) p.577-581.

ROTH, TH.; KLOOS, K. H.; BROSZEIT, E. Structure, internal stresses, adhesion and wear resistance of sputtered alumina coatings. **Thin Solid Films**, v. 153 (1987), p. 123-133.

SANTOS FILHO, OLMEDE CELESTINO DOS. **Caracterizações de propriedades microestruturais e mecânicas de ligas AA 1100 e AA 5052 processadas pela técnica de laminação acumulativa (“Accumulated Roll Bonding” - “ARB”).** Dissertação de Mestrado. EPUSP- Depto. Engenharia Metalúrgica e de Materiais. 2009.

SARIOGLU, CEVAT. The effect of anisotropy on residual stress values and modification of Serruys approach to residual stress calculations for coatings such as TiN, ZrN and HfN. **Surface & Coatings Technology**, v. 201 (2006), p. 707–717.

SHAN, LEI *et al.* Effect of N₂ flow rate on microstructure and mechanical properties of PVD CrN_x coatings for tribological application in seawater. **Surface & Coatings Technology**, v. 242 (2014), p.74–82.

GHASEMI, SAJJAD; SHANAGHI, ALI; CHU, PAUL K. Nano mechanical and wear properties of multi-layer Ti/TiN coatings deposited on Al 7075 by high-vacuum magnetron sputtering.. **Thin Solid Films**, v. 638 (2017), p. 96–104.

SHI, YONGJING; *et al.* Effect of N₂ flow rate on structure and property of ZrNbAlN_x multilayer films deposited by magnetron sputtering. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 559 (2013), p. 196–202.

SILVA, FELIPE CARNEIRO DA. **Estudo da influência das condições de deposição no comportamento mecânico de filmes finos de TiN.** Dissertação de mestrado. Universidade Federal do ABC. Curso de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados. Santo André, 2014.

SUN, N. *et al.* DC reactively sputtered TiN_x thin films for capacitor electrodes. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**. June 2018, v.29, Issue 12, p. 10170–10176.

SUNDGREN, J.-E.; JOHANSSON, B.-O.; HENTZELL, H.T.G.; KARLSSON, S.-E. Mechanisms of reactive sputtering of titanium nitride and titanium carbide III: Influence of substrate bias on composition and structure. **Thin Solid Films**, v. 105 (1983), p. 385 – 393.

TAY, B.K. *et al.* The effect of deposition conditions on the properties of TiN thin films prepared by filtered cathodic vacuum-arc technique. **Surface and Coatings Technology**, v. 111 (1999), p. 229–233.

THORNTON, JOHN A. Stress-related effects in THIN films. **Thin Solid Films**, v. 171 (1989), p.5-31.

THOULESS, M. D. Some mechanics for the adhesion of thin films. **Thin Solid Films**, v. 181 (1989), p. 397- 406.

TSUI, T.Y. *et al.* Nanoindentation and nanoscratching of hard carbon coatings for magnetic disks. MATERIALS RESEARCH SOCIETY SYMPOSIUM - San Francisco, CA, USA, april 1995. Proceedings ...Volume 383, Pages 447-452.

TUNES, MATHEUS A. *et al.* Energetic particle irradiation study of TiN coatings: are these films appropriate for accident tolerant fuels? **Journal of Nuclear Materials**, v. 512 (2018), p. 239 – 245.

VENKATESAN, GANESH *et al.* Effect of titanium nitride coating for improvement of fire resistivity of polymer composites for aerospace application. Proc IMechE Part G: **Journal of Aerospace Engineering**.2018, Vol. 232(9) p. 1692–1703.

WHITMORE, M. Development of Coal-Fired Steam Technology in Britain. Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences. **Encyclopedia of the Anthropocene** .Volume 1, 2018, Pages 285-305.

XI, YETING *et al.* Residual stress and microstructure effects on mechanical, tribological and electrical properties of TiN coatings on 304 stainless steel. **Ceramics International**, v. 44 (2018), p. 15851–15858.

XIANG, W. *et al.* Heteroepitaxial growth of TiN thin films on Si substrates for MEMS applications. Wenfeng. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 658 (2016), p. 862-866.

YUAN, ZHIGANG *et al.* Effect of nitrogen flow rate on structure and mechanical properties of Mo–Al–Si–N films prepared by direct current magnetron sputtering. **Thin Solid Films**, v. 594 (2015), p. 18–23.

ZALNEZHAD; SARHAN, AHMED A.D.; HAMDY, M. Investigating the fretting fatigue life of thin film titanium nitride coated aerospace Al7075-T6 alloy. **Materials Science & Engineering**.v. A 559 (2013) p. 436–446.

ZHENG, JIANYUN *et al.* Properties of TiN/TiCN multilayer films by direct current magnetron sputtering. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 45 (2012), 095303 (9pp).

ZHITOMIRSKY, V.N. *et al.* Bias voltage and incidence angle effects on the structure and properties of vacuum arc deposited TiN coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 133-134, 2000, p.114 -120.

ZHU, YAFENG *et all.* Remote plasma-enhanced atomic layer deposition of metallic TiN films with low work function and high uniformity. **Journal of Vacuum Science & Technology**. V. A 36, p. 041501 (2018).