LUIS BERNARDO VARELA JIMÉNEZ

**Obtenção e Avaliação de Recobrimentos Nanométricos à Base de
Nióbio Depositados por Processo PVD em Aço AISI M2**

São Paulo

2018

LUIS BERNARDO VARELA JIMÉNEZ

**Obtenção e Avaliação de Recobrimentos Nanométricos à Base de
Nióbio Depositados por Processo PVD em Aço AISI M2**

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

Área de Concentração:
Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientador:
Prof. Dr. André Paulo Tschiptschin.

**São Paulo
2018**

Catálogo-na-publicação

Jiménez, Luis Bernardo

Obtenção e Avaliação de Recobrimentos Nanométricos à Base de Nióbio Depositados por Processo PVD em Aço AISI M2 / L. B. Jiménez – São Paulo, 2018.

133 p.

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

1. Carboneto de nióbio 2. Revestimentos finos 3. Deposição física a vapor 4. Magnetron Sputtering 5. Resistência à oxidação I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II. t.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador e amigo, Prof. André Paulo Tschiptschin, pela paciência, orientação e estímulo para a realização deste projeto.

Aos meus amigos da pós-graduação, em especial Dany, Sebastian, Beto, Julian Escobar, Adriano, Guilherme, Anderson, Gustavo (Mineiro), Leidy Hernandez, Mario Fernando, Arthur, Marco Ramirez, Mateus, Daniel J, que me ajudaram sempre que necessário para a conclusão deste trabalho.

Ao pessoal do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais desta escola, Lívio e Rafa Maia por todas os momentos agradáveis no meio do caminho.

Ao pessoal do Laboratório de Fenômenos e Superfície (LFS), com quem pude contar em momentos cruciais.

Ao pessoal do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Coimbra, em especial ao Dr. Filipe Fernandes e o Prof. Albano Cavaleiro, pois o apoio de deles foi valiosíssimo para o desenvolvimento deste trabalho.

À CBMM- Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração pela bolsa de estudos.

À CAPES pela bolsa de estudos.

RESUMO

Revestimentos finos de carboneto de nióbio (NbC) puro e dopados com níquel (Ni) foram obtidos mediante a técnica de deposição reativa por *magnetron sputtering*, utilizando metano (CH₄) como fonte de carbono (C). O filme de NbC usado como referência foi depositado aplicando uma potência de 2500 W ao alvo de Nb e, os revestimentos de Nb_xNi_yC_z foram depositados diminuindo a potência aplicada ao alvo de Nb e aumentando a potência aplicada ao alvo de Nb-Ni, dando origem à seis revestimentos com teores de Ni crescentes. As caracterizações microestrutural e estrutural dos revestimentos de NbC e Nb_xC_yNi_z foram realizadas por meio das técnicas de difração de raios-X (DRX), Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X (XPS), Espectroscopia Raman, Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). As propriedades mecânicas dos revestimentos foram estudadas mediante a técnica de nanoindentação instrumentada, com o intuito de avaliar a dureza (H) e o módulo de elasticidade (E). A adesão dos revestimentos ao substrato foi avaliada usando ensaios Rockwell C e esclerometria linear instrumentada. A estabilidade térmica dos revestimentos foi realizada em forno com atmosfera controlada em temperaturas de 600 °C e 800 °C por 2h. Finalmente, a resistência à oxidação dos revestimentos foi estudada por meio de ensaios de Termogravimetria (TGA – “Thermogravimetric Analysis”) de aquecimento contínuo e isotérmicos. Os resultados de adesão obtidos mostraram boa aderência (modo de falha HF1) dos filmes de NbC e Nb_xNi_yC_z ao substrato de aço AISI M2, nas condições como recém depositado e revenido a 600 °C, indicando que a deposição do gradiente de intercamadas de Cr, CrC e do gradiente CrC / NbC foi efetiva evitando falhas adesivas. A adição de Ni na estrutura dos revestimentos de NbC promoveu a

formação de estruturas nanocompósitas, composta de nanocristalitos de NbC e NiC_x. Adicionalmente, a introdução de níquel causou um aumento na dureza nos revestimentos como recém depositados, aumentando de 17 para 25 GPa para teores de Ni de 0 para 13 at. %, respectivamente, e, na resistência à oxidação sobre o revestimento puro de NbC, de 380 °C para 480 °C nos revestimentos com níquel. Finalmente, as análises de estabilidade térmica permitiram observar que os precipitados de NiC_x se decompõem durante os tratamentos de recozimento a 600 e 800 °C, o que promoveu um aumento nos valores de dureza e módulo de Young para todos os revestimentos, atribuído ao aumento da cristalinidade dos revestimentos.

ABSTRACT

Niobium carbide (NbC) coatings doped with Nickel (Ni) were deposited by reactive DC - magnetron sputtering using methane (CH₄) as carbon (C) source. Reference NbC coating was deposited with a total power of 2500 W and Nb_xNi_yC_z coatings were deposited by decreasing the power applied to the Nb target and increasing the power applied to the Nb-Ni target, giving rise to coatings with increasing Ni content. Structural and microstructural characterizations of NbC and Nb_xNi_yC_z coatings were performed using X-ray diffraction (XRD), X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), Raman Spectroscopy, Transmission Electron Microscopy (MET) and Scanning Electron Microscopy (MEV). Mechanical properties of the coatings were studied using the instrumented nanoindentation technique, in order to evaluate the Hardness (H) and Elastic modulus (E). The adhesion between coatings and substrate was evaluated using Rockwell C test and instrumented linear scratch tests. The tests for studying the thermal stability of the coatings were carried out in a controlled atmosphere chamber furnace at temperatures of 600 °C and 800 °C for 2h. Finally, the oxidation resistance of the coatings was studied by means of Thermogravimetric Analysis (TGA) tests of continuous and isothermal heating. The NbC and Nb_xNi_yC_z films in the as-deposited condition and annealed at 600 °C, showed good adhesion (failure mode HF1) to the AISI M2 steel substrate, indicating that the adhesion interlayer of the Cr, CrC and a gradient CrC/NbC layer was effective in avoiding adhesive failures. The increasing of Ni content in the structure of NbC coatings promoted the formation of nanocomposite structures, composed of a mixture of NbC and NiC_x nanocrystallites. Additionally, the introduction of nickel allows increasing the hardness for the coatings in the as-deposited condition, from 17 to 25 GPa for Ni

contents from 0 to 13 at. %, respectively, and, improving the oxidation resistance over the pure NbC coating, from 380 °C to 480 °C for the Ni-rich coatings. Finally, the thermal stability analyses showed that the NiC_x precipitate decompose during the annealing treatments at 600 °C and 800 °C, which promoted an increase in the hardness and Young's modulus values for all coatings. These behaviors were attributed to the increase of crystallinity of the coatings.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - estrutura cúbica de face centrada do NbC, apresentando as posições intersticiais octaédricas [26].	19
Figura 2 Diagrama de fases binário do sistema Nb-C, adaptado da referência [28].	20
Figura 3 - Tabela periódica, ressaltando os metais de transição com facilidade para formar carbonetos. Cinza escuro são ressaltados os elementos formadores de carbonetos termodinamicamente estáveis, e em cinza claro os elementos que formam carbonetos metaestáveis, adaptado da referência [20].	21
Figura 4 - (a) Entalpia de formação para diferentes carbonetos metálicos de transição e (b) densidade de estados de valência para carbonetos metálicos com estrutura tipo NaCl [32].	22
Figura 5 - Representação dos processos gerados na superfície bombardeada pelas partículas energéticas [35].	24
Figura 6 - Configuração planar do magnetron [40].	27
Figura 7 - Configuração do magnetron sputtering desbalanceado, com as interações dos átomos de Ar, íon de Ar, elétrons e^- , e átomos do metal M [44].	29
Figura 8 - Esquema da evolução microestrutural em condições de deposição de revestimentos MCx, por processos magnetron sputtering com aumento do teor de carbono para um teor de 50 % at. Adaptado da referência [20].	34
Figura 9 - Imagens de MET em alta resolução de revestimentos de NbC com (a) 32,7 % at., cristais de NbC(b) 53,9 at.% de carbono, nanocompósito, contendo nanocristais de NbC em matriz de C amorfo e (c) 68,7 at. % de carbono, carbono amorfo com poucas regiões nanocristalinas de NbC [14].	35
Figura 10 - Diagrama de fases para o sistema Ni-Nb-C: (a) diagrama ternário, adaptado da referência [79] e (b) diagrama de fases binário para o sistema NbC e Ni adaptado da referência [80].	37
Figura 11 - Esquema da evolução microestrutural em condições de deposição de revestimentos MCx, por processos magnetron sputtering com o aumento de um elemento de liga com baixa tendência a formar carboneto para um teor de 50 % at. Adaptado da referência [20].	38
Figura 12 - a) Alvo de Nb com discos de Ni e, b) alvo de Nb puro.	45
Figura 13 - Equipamento de deposição magnetron sputtering.	46
Figura 14 - Esquema das intercamadas de adesão, com gradientes funcionais.	48
Figura 15 - (a) Curva típica de carga-descarga e (b) padrão de deformação elástico-plástico durante e depois da nanoindentação [92].	55
Figura 16 - Representação de trincas radiais geradas nos cantos da impressão deixada pelo penetrados Vickers, a) vista perpendicular e b) vista de cima [94].	57
Figura 17 - Equipamento de esclerometria instrumentada do PMT-USP.	59
Figura 18 - Morfologias de falhas obtidas em testes de adesão Rockwell C [102].	60
Figura 19 - Equipamento de análise térmica.	62
Figura 20 - Padrões de difração na configuração (θ -2 θ) Bragg-Brentano para os revestimentos finos como recém depositados de carboneto de nióbio (NbC) com aumento do teor de níquel (Ni).	65

Figura 21 - Tamanho de grão dos revestimentos como recém depositados determinados a partir dos picos (111) e (200).	66
Figura 22 - DRX dos revestimentos de NbC e Nb _x Ni _y C _z com teores de níquel de a) 0 at. %, 13 at. % e 24 at. %, e deconvolução dos picos de NbC e NiC _x dos revestimentos b) Nb _{0.43} Ni _{0.13} C _{0.44} e c) Nb _{0.34} Ni _{0.24} C _{0.36} . A fase NiC _x (ICDD 00-045-0979).	67
Figura 23 - Espectro obtido por XPS na região C1s para o revestimento Nb _{0.50} C _{0.50} .	68
Figura 24 – Espectro Raman dos revestimentos de Nb _{0.50} C _{0.50} e Nb _{0.43} Ni _{0.13} C _{0.44} como recém depositados.	69
Figura 25 - Espectros obtidos por XPS na região a) C1s e b) Ni2p para o revestimento Nb _{0.34} Ni _{0.24} C _{0.36} .	71
Figura 26 - Espectros obtidos por XPS na região Nb3d para o filme nanocompósitos de NbC com 24,24 at.% Ni.	72
Figura 27 - Seção transversal e morfologia da (a)-a1)) Nb _{0.50} C _{0.50} , (b)-b1)) Nb _{0.49} Ni _{0.03} C _{0.48} , (c)-c1)) Nb _{0.48} Ni _{0.05} C _{0.47} , (d)-d1)) Nb _{0.44} Ni _{0.10} C _{0.46} , (e)-e1)) Nb _{0.43} Ni _{0.13} C _{0.44} , (f)-f1)) Nb _{0.39} Ni _{0.17} C _{0.44} e (g)-g1)) Nb _{0.36} Ni _{0.24} C _{0.40} .	75
Figura 28 - Seção transversal do filme Nb _{0.50} C _{0.50}	75
Figura 29 - Seção transversal por MET em baixa magnificação do filme Nb _{0.50} C _{0.50} como recém depositado.	77
Figura 30 - Seção transversal por MET em baixa magnificação do filme Nb _{0.43} Ni _{0.13} C _{0.44} como recém depositado.	77
Figura 31 - Seção transversal por MET em baixa magnificação do filme Nb _{0.36} Ni _{0.24} C _{0.40} como recém depositado a) Imagem em baixo aumento.	78
Figura 32 - Seção transversal por MET em a) alta magnificação e b) seu correspondente padrão de difração SAED do filme Nb _{0.50} C _{0.50} como recém depositado.	80
Figura 33 - Seção transversal por MET em a) alta magnificação e b) seu correspondente padrão de difração SAED do filme Nb _{0.43} Ni _{0.13} C _{0.44} como recém depositado.	81
Figura 34 - Seção transversal por MET em a) alta magnificação e b) seu correspondente padrão de difração SAED do filme Nb _{0.36} Ni _{0.24} C _{0.40} como recém depositado.	82
Figura 35 - Difratogramas dos revestimentos de Nb _{0.50} C _{0.50} , Nb _{0.43} Ni _{0.13} C _{0.44} , e Nb _{0.36} Ni _{0.24} C _{0.40} como recém depositados e recozidos a 600 e 800 °C	84
Figura 36 - Tamanho de grão dos revestimentos como recém depositados (RD) e recozidos a 600 °C (R 600 °C) e 800 °C (R 800 °C) determinados a partir do pico (111) e (200).	84
Figura 37 - DRX dos revestimentos nanocompósitos de carboneto de nióbio a) e d) Nb _{0.50} C _{0.50} , b) e e) Nb _{0.43} Ni _{0.13} C _{0.44} e, c) e f) Nb _{0.36} Ni _{0.24} C _{0.40} na faixa de 43,5°-45,5° e 50,0°-52,5° como recém depositados e, recozidos a 600 °C e 800°C. Nb _{0.50} C _{0.50} , Nb _{0.43} Ni _{0.13} C _{0.44} , e Nb _{0.36} Ni _{0.24} C _{0.40} . Ni (ICDD 00-001-1258), Cr ₂₃ C ₆ (ICDD 00-003-1176) e Cr ₇ C ₃ (00-036-1482).	Erro! Indicador não definido.
Figura 38 - Imagem da seção transversal obtida por MET em baixo aumento e correspondente SAED da intercâmara de adesão de Cr-C.	86
Figura 39 - Dureza e modulo de Young dos revestimentos de Nb-C-Ni.	88

Figura 40 - Razão H^3/E^2 dos revestimentos como recém depositados e recozidos em função do teor de Ni.	89
Figura 41 - Estabilidade térmica de revestimentos nanoestruturados de $TiB_1N_{0,75}$. (a) Difrátogramas após tratamentos térmicos a diferentes temperaturas de recozimento e (b) Evolução da dureza com a temperatura [118].	Erro! Indicador não definido.
Figura 42 - Formação de trincas no filme de $Nb_{0,48}Ni_{0,05}C_{0,47}$ recozido a 800 °C	90
Figura 43 - Formação de trincas no filme $Nb_{0,48}Ni_{0,05}C_{0,47}$ como recém depositado.	91
Figura 44 - Formação de trincas no filme $Nb_{0,48}Ni_{0,05}C_{0,47}$ recozido a 600 °C.	92
Figura 45 - Tenacidade à fratura, K_{IC} , para revestimentos de Nb-C-Ni como recém depositados e recozidos a 600 °C e 800 °C.	93
Figura 46 - Carga crítica de formação de trinca num revestimento em função da dureza do substrato [123].	94
Figura 47 - Cargas críticas L_{C1} e L_{C2} obtidas por esclerometria linear.	95
Figura 48 - Morfologia das trilhas feitas por esclerometria dos revestimentos de $Nb_{0,38}C_{0,62}$ depositados em aço AISI M2. L_{C1} trinca semi-circular dentro da trilha e L_{C2} trinca forma na borda da trilha.	97
Figura 49 - Morfologia das trilhas feitas por esclerometria dos revestimentos de $Nb_{0,32}Ni_{0,13}C_{0,54}$ depositados em aço AISI M2. L_{C1} trinca semicircular dentro da trilha e L_{C2} trinca forma na borda da trilha.	98
Figura 50 - Morfologia das trilhas feitas por esclerometria dos revestimentos de $Nb_{0,27}Ni_{0,24}C_{0,49}$ depositados em aço AISI M2. L_{C1} trinca semicircular dentro da trilha e L_{C2} trinca forma na borda da trilha.	99
Figura 51 - Indentação Rockwell C no filme $Nb_{0,50}C_{0,50}$ como recém depositado.	100
Figura 52 - Indentação Rockwell C no filme $Nb_{0,43}Ni_{0,13}C_{0,44}$ como recém depositado.	101
Figura 53 - Indentação Rockwell C no filme $Nb_{0,36}Ni_{0,24}C_{0,40}$ como recém depositado.	101
Figura 54 - Indentação Rockwell C no filme $Nb_{0,50}C_{0,50}$ recozido a 600 °C.	102
Figura 55 - Indentação Rockwell C no filme $Nb_{0,43}Ni_{0,13}C_{0,44}$ recozido a 600 °C.	102
Figura 56 - Indentação Rockwell C no filme $Nb_{0,36}Ni_{0,24}C_{0,40}$ recozido a 600 °C.	103
Figura 57 - Indentação Rockwell C no filme $Nb_{0,50}C_{0,50}$ recozido a 800 °C.	104
Figura 58 - Indentação Rockwell C no filme $Nb_{0,43}Ni_{0,13}C_{0,44}$ recozido a 800 °C.	104
Figura 59 - Indentação Rockwell C no filme $Nb_{0,36}Ni_{0,24}C_{0,40}$ recozido a 800 °C.	105
Figura 60 - Análise termogravimétrica da taxa de oxidação dos revestimentos de Nb-C-Ni como recém depositados em substrato Al_2O_3 , foi usada um a rampa de aquecimento linear (TA até 1200 °C a 20 °C/min).	108
Figura 61 - Curvas isotérmicas de termogravimetria dos revestimentos de NbC e $Nb_xNi_yC_z$ como recém depositados usando como substrato FeCrAl.	111
Figura 62 - Padrões de DRX dos revestimentos de Nb-C-Ni analisados isotermicamente por termogravimetria. Nb_2O_5 (ICDD 00-007-0061), NbO_2 (ICDD 00-009-02-35), NiO (ICDD 00-002-12-16), NiO_2 (ICDD 01-085-1977) e $(NiNb_2O_6)_{0,6667}$ (ICDD 01-076-2355).	112

Figura 63 - Morfologia e composição química EDS em linha da seção transversal do filme $Nb_{0.50}C_{0.50}$ recozido: a) a 450 °C 2 h e b) a 500 °C 2 h. _____ 113

Figura 64 - Morfologia e composição química EDS em linha da seção transversal dos revestimentos a) $Nb_{0.48}Ni_{0.05}C_{0.47}$ recozido a 500 °C 2 h, b) $Nb_{0.43}Ni_{0.13}C_{0.44}$ recozido a 500 °C 2 h. _____ 116

Figura 65 - Morfologia e composição química EDS em linha da seção transversal do filme a) $Nb_{0.48}Ni_{0.05}C_{0.47}$ recozido a 540 °C 2 h, b) $Nb_{0.43}Ni_{0.13}C_{0.44}$ recozido a 540 °C 2 h. _____ 117

LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 1 - Composição química (% em massa) do aço AISI M2.</i>	<i>43</i>
<i>Tabela 2 - Condições de tratamento térmico de tempera.</i>	<i>44</i>
<i>Tabela 3 Condições de tratamento térmico de revenimento.</i>	<i>44</i>
<i>Tabela 4 - Condições de recozimento em atmosfera controlada.</i>	<i>45</i>
<i>Tabela 5 Condições de limpeza dos alvos e substratos.</i>	<i>47</i>
<i>Tabela 6 - Condições de deposição.</i>	<i>49</i>
<i>Tabela 7 - Valores das energias de ligação dos elétrons (E) para os níveis energéticos por XPS, relevantes para este trabalho.</i>	<i>52</i>
<i>Tabela 8 - Composição química por WDS.</i>	<i>64</i>

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	12
2 OBJETIVOS.....	17
2.1 OBJETIVO GERAL	17
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
3.1 Carbonetos de metais de transição.....	18
3.2 Processo “Sputtering”	23
3.2.1 Definição de “Sputtering”	23
3.2.2 Magnetron sputtering	26
3.2.3 Deposição não-reativa por Magnetron Sputtering.....	29
3.2.4 Deposição reativa por Magnetron Sputtering	31
3.2.5 Magnetron sputtering de carboneto de nióbio.....	32
3.2.6 Magnetron sputtering de revestimentos de carbonetos ternários	36
3.2.7 Estabilidade das fases M-Me-C nos revestimentos após depositados.....	40
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	43
4.1 Materiais	43
4.1.1 Composição Química do substrato.....	43
4.1.2 Corpos de prova	Erro! Indicador não definido.
4.1.3 Materiais usados para a deposição dos revestimentos	45
4.1.4 Deposição de revestimentos finos.....	46
4.2 Difração de raios x.....	49
4.2.1 Determinação do tamanho de grão;.....	50
4.3 Espectrômetro de fotoelétrons excitados por raios-X - XPS	51
4.4 Microscopia eletrônica	52
4.4.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	52
4.4.2 Microscopia com feixe de íons focalizado.....	53
4.4.3 Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	53
4.5 Ensaios de indentação instrumentada.....	54
4.5.1 Determinação da dureza da nanoindentação	54
4.6 Tenacidade à fratura pelo Método de Comprimento de Trincas.....	56
4.6.1 Determinação da tenacidade à fratura por indentação Vickers.....	58

4.6.2 Ensaio de esclerometria linear instrumentada.....	58
4.6.3 Teste de adesão Rockwell C	59
4.7 Análise por termogravimetria	61
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	63
5.1 Espessura dos filmes depositados	63
5.2 Composição química	63
5.3 Estrutura e ligações químicas dos revestimentos (DRX e XPS).....	64
5.4 Microscopia eletrônica	72
5.4.1 Microscopia eletrônica de varredura	72
5.4.2 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	76
5.5 Comportamento térmico dos revestimentos	83
5.5.1 Recozimento em atmosfera controlada (95% Ar + 5% H ₂)	83
5.5.2 Oxidação com aquecimento contínuo e isotérmico em ar industrial.....	107
5.6 Propriedades mecânicas dos revestimentos como depositados e recozidos.	86
5.7 Avaliação da tenacidade à fratura, K _{IC} , por indentação Vickers	89
5.8 Análise por esclerometria linear instrumentada	94
5.9 Teste de adesão Rockwell-C	100
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	119
7 CONCLUSÕES	120
8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	122
9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	123

1 INTRODUÇÃO

Revestimentos de carbonetos, nitretos e carbonitretos de metais de transição do grupo IVB têm sido produzidos extensivamente por processos de deposição química de vapor (CVD) e deposição física de vapor (PVD) para aumentar a resistência ao desgaste, o desempenho e a vida útil das ferramentas, levando a um aumento nas taxas de remoção de volume de material. Têm-se que cerca de 90% das ferramentas de corte são revestidas [1]. Neste contexto, os revestimentos devem resistir à interação com a peça de trabalho (por exemplo, aço) e meio ambiente (oxidação), possuírem uma excelente aderência ao substrato, uma alta dureza, resistência ao desgaste e tenacidade à fratura. Deste modo, a correta seleção e utilização de revestimentos duros, abre a possibilidade de criação de materiais mais competitivos.

Um dos primeiros revestimentos comercialmente disponível feito por deposição física a vapor (PVD) foi o nitreto de titânio (TiN), reportado em 1980, aplicado na proteção de brocas e insertos de corte para processos de usinagem [2]. Em seguida, revestimentos de TiN-PVD monolíticos foram rapidamente acompanhados por revestimentos de carbonitretos de titânio (Ti(CN)) monolíticos. Segundo a literatura [3], o primeiro revestimento multicamada por PVD de TiN/Ti(CN) e TiAlN intercalados foram depositados em 1998, com melhorias acentuadas de estabilidade térmica e dureza a quente. Posteriormente, revestimentos binários e/ou ternários de Ti, Cr e Al depositados como arquiteturas de monocamadas ou multicamada com melhor resistência à oxidação e propriedades mecânicas foram desenvolvidos [4–7], em particular revestimentos de AlCrN e AlTiN com altas concentrações de alumínio.

Na década de 1990, revestimentos nanocompósitos também foram aplicados na superfície das ferramentas de corte [8]. O desenvolvimento destes revestimentos

compreendeu camadas de adesão TiN/VN, AlN/TiN, AlTiN/TiN e AlTiSiN/TiN, seguida de revestimentos nanocompósitos, tais como: Ti – Si – N, Al – Ti – Si – N e Ti – B – N [9–11]. As vantagens de utilizar revestimentos nanocompósitos e revestimentos multicamadas em ferramentas de corte, além de suas boas propriedades mecânicas e alta resistência à oxidação, é permitir a deflexão da propagação de trincas, o que frequentemente leva à falha prematura da ferramenta de corte. No geral, a pesquisa e o desenvolvimento de revestimentos duros tem se concentrado muito mais em nitretos, sendo o número de estudos em carbonetos muito menor.

Estudos prévios em revestimentos de carboneto de nióbio (NbC) mostraram que possuem boas propriedades mecânicas e tribológicas [12–18], no entanto, não foram encontrados relatos sistemáticos na literatura sobre tenacidade à fratura e resistência à oxidação.

Entre os trabalhos consultados, encontrou-se que Bendavid et. al. [19], em 2003, obtiveram recobrimentos à base de nióbio (NbN e NbC) que apresentaram excelentes propriedades, exibindo durezas acima de 40 GPa para ambos recobrimentos; os autores mostraram ainda que tais propriedades têm forte correlação com as tensões residuais de compressão.

Arai et. al. [20], em 1987, por meio de tratamentos termoreativos, estudaram vários tipos de recobrimentos em aplicações industriais, entre eles o recobrimento de NbC, obtendo espessuras de ~7 µm e durezas de 26 GPa; a resistência ao desgaste do recobrimento obtido por esta técnica se encontra muito próxima dos recobrimentos tradicionais como o TiN, TiC e TiCN.

Zoita et. al. [21], em 2010, obtiveram recobrimentos com misturas de NbC, Nb₂C e C usando a técnica de deposição por *magnetron sputtering* reativo a

temperaturas de 100 °C, 400 °C e 750 °C, obtendo um recobrimento com cristalinidade baixa e tamanho de grão de ordem nanométrica (~25 nm).

Contudo, aos estudos sobre o NbC produzidos por PVD *magnetron sputtering* têm-se focado nas propriedades mecânicas.

Nedfors et al. [22], em 2011, obtiveram revestimentos nanocompósitos constituídos por carboneto de nióbio, NbC, em matriz de carbono amorfo. O tamanho de grão foi de ~4 nm para os recobrimentos mais ricos em carbono, todavia os valores de dureza obtidos foram inferiores a 25 GPa, o que representa valores inferiores às durezas tradicionais dos recobrimentos de nitreto de titânio TiN (~30 GPa) aplicados em aços ferramenta, produzidos por PVD. Adicionalmente, Nedfors et al. [20,21] mostraram que o tamanho dos grãos do nc-NbC e a quantidade de fase da matriz a-C podem ser controlados através do teor de carbono nos revestimentos, sendo possível projetar revestimentos NbC com altas relações H/E (0,069 a 0,080).

Mesquita e Schuh [13], em 2012, mostraram que recobrimentos de carboneto de nióbio NbC e diferentes tipos de carbonitreto de nióbio NbCN obtidos por PVD *magnetron sputtering*, podem apresentar durezas de 37 GPa e módulos de Young de 400 GPa, sendo esses resultados superiores aos de recobrimentos de TiN, considerando-se condições específicas de *bias* e pressão. A melhoria das propriedades mecânicas foi atribuída à eliminação de nanoporosidades.

Embora, sabendo que o NbC tem um potencial como revestimento protetor na indústria metal-mecânica, seu comportamento tribológico tem recebido pouca atenção, e apenas alguns trabalhos [14,17,18] apresentam resultados sobre a estrutura, propriedades mecânicas e comportamento tribológico.

Zhang et. al. [17], em 2012, obtiveram recobrimentos de carboneto de nióbio ($\text{Nb}_2\text{C}+\text{Nb}$ e Nb) com presença de grafita ou carbono amorfo. Encontraram nestes

tipos de recobrimentos uma diminuição no coeficiente de atrito, atribuído ao aumento de carbono, que ocorre na mistura de recobrimentos de Nb_2C + NbC ou NbC com carbono amorfo. Além disso, a dureza aumentou até atingir um patamar e logo diminuiu, devido à presença da grafita ou do carbono amorfo no crescimento do recobrimento, obtendo-se uma dureza máxima de 36 GPa.

Zhang et. al. [14], em 2014, obtiveram recobrimentos com estrutura nanocompósita formada por nanocristais de NbC embebidos em uma matriz aC-H amorfo, constituída por carbono amorfo hidrogenado, tendo uma dureza máxima de 25 GPa. A superfície do recobrimento apresentou um comportamento mais dúctil com o aumento do teor de carbono, causado pela transição de crescimento colunar para crescimento não colunar. Estes revestimentos apresentaram baixo coeficiente de atrito, na faixa de 0,1 a 0,25, para um par tribológico bola de tungstênio contra o filme NbC, atribuído à presença de carbono amorfo.

Os estudos sobre a resistência à oxidação são, também, escassos. Shi et al. [15] e Ma et al. [16] relataram que o início da temperatura de oxidação para o NbC é de aproximadamente 350 °C. Para aplicações de alta temperatura, principalmente no campo de usinagem, são necessários revestimentos com propriedades superiores, como resistência mecânica e resistência à oxidação. Trabalhos recentes sobre revestimentos duros com metais de transição (Me) – Ni – C, depositados pelo processo de *magnetron sputtering* têm mostrado melhoras na tenacidade à fratura e resistência à oxidação de revestimentos duros a base de carbonetos com a adição de níquel [23–25].

Portanto, como nenhuma pesquisa em revestimentos de carboneto de nióbio têm sido realizadas sobre o efeito das adições de Ni nas propriedades dos revestimentos duros de NbC depositados por *magnetron sputtering*, este estudo

oferece uma nova rota para a produção de recobrimentos NbC com partículas nanométricas, aplicáveis às ferramentas de corte, proporcionando uma oportunidade para projetar as propriedades através do controle de microestrutura.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Obter e caracterizar revestimentos nanoestruturados de NbC dopados com níquel, depositados pela técnica PVD DC-magnetron sputtering, visando aplicações em ferramentas de corte utilizadas nas diferentes áreas da indústria metal mecânica

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Fazer a caracterização da estrutura e morfologia dos revestimentos;
- Estudar as propriedades mecânicas dos revestimentos de NbC enriquecidos com teores variáveis de níquel;
- Avaliar a estabilidade térmica e a resistência à oxidação dos revestimentos obtidos em função do teor de níquel adicionado;
- Estudar a aderência ao substrato e relacionar esses resultados com as suas propriedades mecânicas;
- Estudar as propriedades físicas (energias de ligação).

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

No decorrer deste trabalho, a técnica de “*magnetron sputtering*” foi empregada para depositar revestimentos finos de NbC e Nb-C-Ni com teores crescentes de níquel. Portanto, uma visão geral da técnica será oferecida nesta seção, assim, como a deposição de revestimentos duros de NbC pela técnica de PVD - DC *magnetron sputtering*.

3.1 Carbonetos de metais de transição

Os carbonetos dos metais de transição (MeC) são às vezes denominados carbonetos intersticiais, pois o C ocupa os interstícios da estrutura cristalina do metal de transição. Este tipo de material tem atraído muito interesse devido à sua combinação de propriedades, como alta dureza (> 23 GPa) [22], baixa resistividade ($260 \mu\Omega \text{ cm}$) [22], refratariedade e temperaturas de fusão extremamente altas, possibilitando o uso em novas aplicações, como por exemplo em ferramentas de corte.

A estrutura dos carbonetos encontra-se relacionada com a estrutura do metal correspondente e o tipo de estrutura mais comum nos carbonetos metálicos (MeC) é tipo NaCl, apresentada na Figura 1 para o carboneto de nióbio.

Figura 1 - estrutura cúbica de face centrada do NbC, apresentando as posições intersticiais octaédricas [26].

Os carbonetos dos metais de transição geralmente têm uma ampla faixa de variação de composição química, como pode ser visto no diagrama de fase apresentado na Figura 2. Para o sistema Nb-C, o carboneto de nióbio, que é o foco deste trabalho, apresenta uma faixa de composições químicas variando de 43 até 50 at.% de carbono [27]. Essa grande faixa de variação de composição química acarreta a existência de lacunas de carbono na estrutura cristalina dos carbonetos, o que consequentemente afeta suas propriedades.

Figura 2 Diagrama de fases binário do sistema Nb-C, adaptado da referência [28].

As ligações químicas nos carbonetos de metais de transição (MeCs) podem ser descritas como uma mistura de ligações metálicas, ligações covalentes e iônicas [29]. As ligações metálicas são devidas à interação dos elétrons do subnível eletrônico “d” entre átomos metálicos da vizinhança, enquanto que as interações entre os elétrons de C do subnível eletrônico “p” e os elétrons do subnível “d” do Metal (Me) formam ligações covalentes. A contribuição da ligação iônica é causada pela maior eletronegatividade dos átomos de C em comparação com os átomos de “Me”, o que causa uma transferência de carga para o átomo de C [30]. Esta mistura nos tipos de ligações é responsável pela interessante combinação das propriedades vistas nos MeCs. As ligações metálicas conduzem a uma alta condutividade elétrica e térmica enquanto que as ligações covalentes oferecem para os carbonetos alta dureza e uma alta temperatura de fusão, bem como uma boa estabilidade, inércia química e alta resistência à oxidação.

	1																	18
1	H	2											13	14	15	16	17	He
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn

Figura 3 - Tabela periódica, ressaltando os metais de transição com facilidade para formar carbonetos. Cinza escuro são ressaltados os elementos formadores de carbonetos termodinamicamente estáveis, e em cinza claro os elementos que formam carbonetos metaestáveis, adaptado da referência [24].

Os metais de transição que formam carbonetos são destacados na tabela periódica na Figura 3 [24]. A afinidade do elemento metálico com o C é um fator importante para a formação de carboneto, e vai depender do número de elétrons no subnível eletrônico “d” no metal [24]. Os metais de transição que formam carbonetos termodinamicamente estáveis pertencem aos grupos 3 a 6 da tabela periódica, como mostrado na Figura 3, e são considerados elementos com facilidade para formar carboneto. No entanto, a estabilidade dos carbonetos vai depender do grupo ao qual pertencem. Isto é apresentado na Figura 4a, onde se observa, para alguns metais de transição do subnível 3d, os valores de entalpia de formação. Por outro lado, metais de transição do grupo 8 a 10 são formadores de carbonetos com ligações fracas, formando somente carbonetos metaestáveis, tais como Fe_3C (cementita) e Ni_3C [24,30,31].

Figura 4 - (a) Entalpia de formação para diferentes carbonetos metálicos de transição e (b) densidade de estados de valência para carbonetos metálicos com estrutura tipo NaCl [32].

Meschel and Kleppa [32], em 1997, mostraram que a máxima estabilidade para um carboneto é alcançada no grupo 4, e conseqüentemente decresce se a concentração de elétrons de valência se desvia de 4, como mostrado na Figura 4b. Portanto, os elementos do grupo 4 (Ti, Zr e Hf) tendem a formar os carbonetos mais estáveis, e apresentam estruturas cúbicas tipo NaCl. O preenchimento dos estados de anti-ligação possibilita mudanças na estrutura. Os grupos 5 e 6 também são fortes formadores de carbonetos, com estruturas octaédricas e trigonais [30].

Finalmente, a variação no tipo de ligação vai afetar a estabilidade e estrutura do carboneto, afetando propriedades importantes, como propriedades mecânicas, onde uma redução na dureza é esperada quando se move para a direita na tabela periódica, devido à formação de ligações mais fracas. Além disso, a escolha de determinado metal de transição deve afetar o tipo de óxido a se formar na superfície, quando o revestimento for exposto a temperaturas altas. No presente trabalho, é apresentado o potencial destes revestimentos duros baseados em NbC dopados com níquel como materiais aplicáveis em peças para uso em temperaturas elevadas.

3.2 Processo “Sputtering”

Os carbonetos de metais de transição podem ser depositados como revestimentos finos, por exemplo, por técnicas de deposição a vapor (PVD – *physical vapor deposition*) por processo *sputtering*, onde o revestimento é formado a partir da fase vapor. Durante o processo de *sputtering*, os átomos ejetados atingirão o substrato e migrarão para posições energeticamente favoráveis. No entanto, a alta taxa de resfriamento, quando os átomos em fase de vapor se condensam no substrato, limita drasticamente a energia disponível para sua movimentação. Na literatura, valores de taxa de resfriamento por volta de 10^8 °C/s [33] e 10^{12} K/s [34] são reportados. Portanto, é possível o desenvolvimento de revestimentos fora do equilíbrio e, assim, formação de fases metaestáveis.

Deste modo, para desenvolver revestimentos duros de materiais de transição, com propriedades desejadas, é importante obter conhecimento sobre o processo de deposição a vapor e da deposição de revestimentos de carboneto de nióbio pela técnica de magnetron *sputtering*.

3.2.1 Definição de “Sputtering”

O *Sputtering* é um processo pelo qual são desprendidos átomos de um material (alvo) através do bombardeamento por partículas energéticas, ou seja, íons colidem com o alvo, provocando o desprendimento de átomos e posteriormente condensação sobre um substrato para formar o filme fino. A taxa do material retirado do alvo depende do número de íons de gases que o impactam. Por esse motivo, é desejável aumentar a densidade do plasma na região do *sputtering*. Outros tipos de interações

podem ocorrer devido ao bombardeamento (Figura 5). Algumas destas interações são:

(i) Emissão de elétrons secundários, (ii) emissão de íons de gases refletidos e de espécies neutras da superfície do alvo, (iii) implantação de íons, sob a superfície do alvo, e (iv) rearranjo da estrutura do alvo e radiação eletromagnética. Cada uma destas interações vai depender do tipo de íons (massa, carga), da natureza dos átomos da superfície e, da energia do íon [35].

Além disso, o *sputtering* pode ser definido como um processo de vaporização não-térmica onde os átomos superficiais são fisicamente desprendidos a partir de uma superfície sólida, pela transferência de quantidade de movimento, devido ao bombardeamento de íons, acelerados a partir do plasma. Quando esses íons atingirem a superfície do alvo com energia acima da energia de ligação entre os átomos do alvo, parte desses átomos poderão ser arrancados [35].

Figura 5 - Representação dos processos gerados na superfície bombardeada pelas partículas energéticas [35].

Um parâmetro importante que caracteriza o processo *sputtering* é o seu rendimento (Y), que mede a eficiência com que os átomos do alvo são arrancados e é determinado pela Equação 1:

$$\text{Equação 1} \quad Y = \frac{N_{\text{átomosarrancados}}}{N_{\text{ionsincidentes}}}$$

O rendimento do *sputtering* tem forte dependência da energia e da massa dos íons incidentes, da energia de ligação, da massa dos átomos do alvo e é sensível ao ângulo de incidência da partícula. No caso de energias muito elevadas, o rendimento do *sputtering* diminui, uma vez que os íons perdem grande parte de sua energia nas interações abaixo da superfície e no re-*sputtering* do material de deposição.

Uma descrição teórica do rendimento do *sputtering* foi feita por Sigmund [36], em 1969, e é expressa em função da energia de impacto dos íons numa superfície plana. Para partículas com baixas energias ($E < 1 \text{ keV}$), foi definida pela Equação 2:

$$\text{Equação 2} \quad Y = \frac{3\alpha}{4\pi^2} \frac{4m_i m_t}{(m_i + m_t)^2} \frac{E}{U_o}$$

Onde m_i e m_t são a massa do átomo do alvo e do íon incidente, respectivamente. E é a energia do íon incidente e U_o é a energia de ligação do material do alvo na superfície. α é uma medida da eficiência da transferência de quantidade de movimento na colisão. No caso de partículas com energias elevadas ($E > 1 \text{ keV}$), o rendimento do *sputtering* pode ser previsto pela Equação 3:

$$\text{Equação 3} \quad Y = \frac{0,042 \cdot \alpha \cdot S_n(E)}{U_o}$$

Onde $S_n(E)$ é a perda de energia por unidade de distância do íon incidente.

Conhecendo-se o rendimento Y , a taxa do *sputtering* que é a taxa de erosão do material arrancado do alvo pode ser calculada. Teoricamente, a taxa de *sputtering* $S_r(\text{nm}/\text{min})$ é a somatória da taxa de *sputtering* dos íons S_{ions} e de partículas neutras

S_{neutro} que impactam o alvo. A taxa de sputtering S_{ions} pode ser determinada pela Equação 4 [37]:

$$\text{Equação 4} \quad S_{ions} = \frac{6,23 \cdot J \cdot W \cdot (Y)}{\rho}$$

Onde W e ρ são, respectivamente, o peso atômico (g/mol) e a densidade (g/cm³) do alvo, J é a densidade de corrente no cátodo (mA/cm²) e Y é o rendimento médio. A distribuição de energia das partículas neutras deveria ser conhecida para a determinação do S_{neutro} . Foi reportado que o bombardeamento das partículas neutras contribui com cerca de 30% a 50% do total da taxa de *sputtering* [38,39].

3.2.2 Magnetron sputtering

O nome é aplicado a um grupo de dispositivos de *sputtering* que utilizam os mesmos princípios de campos magnéticos e elétricos cruzados. Os sistemas de deposição que utilizam *magnetrons* para aplicações práticas de *sputtering* são divididos principalmente em cilíndrico, circular e planar [40]. Para este tipo de *magnetron* utilizam-se campos magnéticos em forma de loop, o que restringe a erosão pelo bombardeamento do alvo a uma área que se assemelha a uma “pista de corridas” (Figura 6). Configurações típicas de *magnetrons* planares (PM) são a retangular e a circular. O confinamento magnético e elétrico de elétrons na vizinhança do alvo (cátodo), produz um fluxo de elétrons transversal, que aumenta a taxa de produção de íons positivos. Assim, são mantidas taxas de deposição mais elevadas em pressões de gás de trabalho mais baixas [41].

Figura 6 - Configuração planar do *magnetron* [40].

Os sistemas tipo *magnetron* são geralmente de corrente contínua (DC), mas também são utilizadas fontes de rádio frequência (RF), pulsada e HIPIMS (High-Power impulse magnetron sputtering). Nos processos DC, 75% a 95% da energia da fonte de alimentação do plasma é dissipada na forma de calor na água do circuito de refrigeração, devido ao fluxo de grandes correntes de íons que geram um aquecimento no alvo [42].

Numa situação ideal, todas as linhas do campo magnético têm uma trajetória entre os ímãs externos e internos da configuração planar. Assim, os ímãs internos e externos são balanceados uns contra os outros. Por conseguinte, estes tipos de *magnetrons* são chamados *magnetrons* balanceados convencionais (MBC). Neste arranjo, a descarga é confinada pelo campo magnético perto do cátodo (Alvo) na superfície [43]. O bombardeamento iônico, durante o crescimento do filme, é um método adequado para a melhoria de várias propriedades do revestimento. Assim, Window e Savides [43], em 1986, desenvolveram um novo tipo de *magnetron* tipo planar. A principal vantagem deste novo tipo de *magnetron* planar é que ele

apresentava o comportamento normal de deposição análogo aos *magnetrons* balanceados convencionais, mas fornece um fluxo de íons para o crescimento do filme. A intensidade deste fluxo de íons pode ser conseguida alterando a configuração do campo magnético do *magnetron* planar [43–47]. Assim, eles mostram um arranjo magnético desbalanceado, onde nem todas as linhas do campo magnético se encontram entre os seus ímãs externos e internos. Este pode ser obtido por um ímã externo ou um ímã central mais forte [43]. As energias do fluxo do íon incidente, no filme que está em crescimento, podem ser ampliadas em alguns eV. Isto pode ser obtido através da configuração do campo magnético do *magnetron* desbalanceado (MD) ou aplicando diferentes potenciais ao substrato (*bias*).

Em um *magnetron* desbalanceado, elétrons secundários que escapam do cátodo seguem as linhas de campo magnético se afastando do alvo e sofrem colisões com átomos de gás ionizados. O plasma não está confinado próximo à superfície do alvo, ele se expande para regiões longe da superfície do alvo (Figura 7). O campo magnético restringe os elétrons que escapam, o que determina o número de íons gerados. O campo magnético pode ser ajustado e por conseguinte, também pode ser ajustada a densidade de plasma na proximidade do substrato [45].

Figura 7 - Configuração do *magnetron sputtering* desbalanceado, com as interações dos átomos de Ar, íon de Ar, elétrons e^- , e átomos do metal M [45].

Os íons (por exemplo, Ar^+) na proximidade do substrato, podem ser atraídos em direção ao filme que está crescendo por uma diferença de potencial entre o plasma e o substrato. Assim, a energia dos íons que incidem pode ser ajustada pela aplicação de *bias* nos substratos [47].

3.2.3 Deposição não-reativa por Magnetron Sputtering

A composição química de um filme formado pela técnica de *magnetron sputtering* numa atmosfera inerte é praticamente a mesma que a do alvo a partir do qual foi retirado o material [35]. Uma característica importante do processo de *magnetron sputtering*, é a possibilidade de poder aplicar a técnica aos alvos de diferentes composições químicas, além dos alvos metálicos puros.

Quando o *sputtering* é realizado a partir de um alvo multicomponente, o componente que apresenta a maior taxa de *sputtering* é o que será mais facilmente desprendido do alvo. Assim, uma “região alterada” logo se forma na superfície do alvo,

devido à “mudança” da composição química. Esta região se torna deficiente no componente com maior rendimento de *sputtering* para compensar sua maior taxa de remoção. Assim, posteriormente se tem uma deposição igual à composição do material de origem [48]. Existe evidência relatada em muitos trabalhos onde se mostra a relação entre filme e a composição do cátodo [49–53]. Nos casos em que se têm diferenças nas composições dos revestimentos depositados e seus alvos, a causa pode geralmente ser atribuída a um mecanismo ou a uma combinação dos seguintes mecanismos. (1) A temperatura do cátodo $> 700^{\circ}\text{C}$. Além de processos de difusão dos elementos do alvo para a região de superfície alterada no mesmo, também um ou mais dos componentes podem ter uma pressão de vapor significativa. Assim, além do processo de *sputtering*, ocorre uma evaporação adicional a partir do cátodo. (2) efeitos de oxidação. Em sistemas de deposição comuns estão presentes óxidos na superfície do cátodo, em particular no início do processo de *sputtering*. Normalmente, tenta-se evitar fazendo uma limpeza na superfície do alvo antes de depositar. Enquanto os óxidos cobrem uma fração apreciável da superfície total do cátodo, as taxas relativas de *sputtering* serão aquelas dos óxidos e não do material puro. (3) um re-sputtering significativo de átomos condensados ocorre no substrato e, por conseguinte, no filme. Esta é a razão mais importante pela qual se têm variação na composição química do alvo e dos revestimentos obtidos em sistemas *magnetron sputtering*. Especialmente quando aplicada uma tensão de *bias* aos substratos, o aumento da energia de íons que incidem no filme promoverá um re-sputtering dos átomos. Geralmente, os materiais com o rendimento mais elevado de *sputtering* terão preferencialmente um re-sputtering do filme. Os raios atômicos relativos devem ser levados em conta, uma vez que um átomo maior tem uma probabilidade maior de ser atingido pelo bombardeamento de íons. Ao contrário do cátodo, a superfície do filme em

crescimento está constantemente sendo reabastecida com material do cátodo, portanto, uma “camada alterada” não pode ser formada [48].

3.2.4 Deposição reativa por Magnetron Sputtering

A deposição de óxidos, carbetos ou nitretos por *magnetron sputtering* é produzida por várias reações químicas entre os átomos de alvo metálico (por exemplo, Ti, Cr) e um gás reativo introduzido na câmara de deposição. As reações para formar o filme podem ocorrer tanto na fase gasosa ou sobre as superfícies sólidas, por exemplo, o alvo e substrato, bem como nas paredes da câmara. No entanto, a eficiência da reação entre os átomos ejetados e átomos do gás reativos na fase de gás é baixa. Isto se dá porque a secção transversal da colisão é pequena nas pressões baixas dos gases (~ 3 mTorr), que são comumente utilizadas na deposição por *magnetron sputtering*.

Normalmente, a taxa de deposição diminui quando o fluxo e, consequentemente, a pressão parcial do gás reativo é aumentada. Isto é causado pela formação de uma camada que cobre completamente a área de *sputtering* a uma determinada taxa de fluxo de gás reativo, este fenômeno é denominado envenenamento do alvo. O efeito do envenenamento do alvo sobre o processo de deposição reativa por *magnetron sputtering* depende da combinação específica entre o metal e o gás reativo e as propriedades do filme na superfície do cátodo, o qual está sendo formado. Isso alterará significativamente as condições de desprendimento dos átomos e, portanto, também o processo de deposição [48].

Um efeito de envenenamento pronunciado ocorre na deposição reativa com oxigênio de materiais, tais como Al, Cr, Ti, Ta, que formam óxidos com ligações fortes.

É geralmente menor para gases reativos, tais como N_2 e C_2H_2 [54]. O processo reativo preferido, é aquele em que o produto se forma na superfície do substrato e não na superfície do alvo. Isto pode ser parcialmente obtido pela introdução de 'um gás inerte, por exemplo, argônio, perto do alvo, enquanto que o gás reativo é injetado na vizinhança do substrato [54]. A reatividade na área do substrato pode ser aumentada através da intensificação do plasma adjacente ao substrato. Isto pode ser obtido, por exemplo, com *magnetrons* desbalanceados, que expandem a área de plasma para o substrato. O bombardeamento energético de partículas melhora as reações químicas na superfície do substrato [55]. Defeitos na rede podem ser introduzidos na estrutura do filme devido ao bombardeamento.

3.2.5 Magnetron sputtering de carboneto de nióbio

Atualmente, os revestimentos nanocompósitos são produzidos por diferentes técnicas, deposição química a vapor assistido por plasma (PACVD – do inglês Plasma-assisted Chemical Vapor Deposition), deposição física a vapor (PVD – do inglês Physical Vapor Deposition), PVD por arco catódico (Arc-PVD), e processos combinados PVD e PACVD. No entanto, na produção industrial o método mais utilizado na sintetização de revestimentos nanocompósitos é o PVD [56–58].

As principais vantagens da técnica PVD são: (1) é um processo que ocorre fora do equilíbrio, em que os átomos condensados possuem alta energia (1 à 100 eV eV em comparação com ~ 0,1 eV conseguido no processo PACVD); (2) fácil sintetização de ligas e compostos (nitretos e carbonetos); (3) formação de fases estáveis em alta temperatura em substratos não aquecidos; (4) deposição reativa, o que permite deposição de revestimentos nanocompósitos do nc-(Me-Me)N ou nc-(Me-Me)C. O

termo nc refere-se a fase nanocristalina e Me= Nb, Ti, Zr, Cr, W, Mo, etc .; e (5) a possibilidade de escalar o processo para equipamentos industriais [59].

A Figura 8, descreve a evolução da estrutura nanométrica que ocorre durante o processo PVD por magnetron sputtering para deposição de revestimentos MeC_x estequiométricos e hiper estequiométricos com teores de carbono crescentes. Para teores de C entre ~ 45 a 50 % at é formada uma única fase estequiométrica de MeC_x . Com o aumento no teor de carbono, acima de 50 %, tem-se a formação de uma fase de MeC_x e uma fase de C amorfa (a-C), formando deste modo uma estrutura de nanocompósitos (nc- MeC_x /a-C). A literatura sobre a deposição de revestimentos de Ti-C, W-C and Nb-C pela técnica magnetron sputtering contém exemplos de revestimentos que exibem estruturas TiC_x , WC_x e NbC_x [14,17,65–67,22,25,58,60–64] praticamente estequiométricos, assim como revestimentos possuindo fases TiC_x , WC_x e NbC_x embebidos em uma matriz de carbono amorfo (a-C) [14,17,73–75,22,25,58,68–72]. Portanto, o a variação no teor de carbono depende fortemente das condições de deposição, em particular da densidade do plasma perto das superfícies do substrato [24]. Deste modo, a estrutura e a composição química dos revestimentos finos de nc- MeC_x /a-C estão fortemente correlacionadas aos parâmetros do processamento por magnetron sputtering [24,59].

Figura 8 - Esquema da evolução microestrutural em condições de deposição de revestimentos MCx, por processos magnetron sputtering com aumento do teor de carbono para um teor de 50 % at. Adaptado da referência [24].

A Figura 9 apresentada a evolução da microestrutura de revestimentos de NbC com o aumento do teor de carbono. Observa-se uma diminuição no tamanho do grão do MeCx, e um aumento na quantidade da fase de carbono amorfo (a-C) com o aumento do teor de Carbono (C) [24]. Complementarmente, tem-se mostrado uma correlação entre as propriedades tribológicas (atrito e resistência ao desgaste) com a quantidade de fase amorfa presentes nos revestimentos. Revestimentos de NbC com maiores percentagens de fase amorfa apresentam menores coeficientes de atrito [17]. Ademais, revestimentos à base de carbono com percentagem de fase a-C acima de 60%, em testes de deslizamento contra aços AISI 52100, têm apresentado reduções de até 50% no coeficiente de atrito, e taxas de desgaste inferiores aos revestimentos com menor presença de fase a-C [69]. Isto é atribuído à formação de uma estrutura compacta, e maior quantidade de fase amorfa que atua como lubrificante (a-C).

Figura 9 - Imagens de MET em alta resolução de revestimentos de NbC com (a) 32,7 % at., cristais de NbC(b) 53,9 at.% de carbono, nanocompósito, contendo nanocristais de NbC em matriz de C amorfo e (c) 68,7 at. % de carbono, carbono amorfo com poucas regiões nanocristalinas de NbC [14].

Nos revestimentos finos à base de carbono, enquanto a fase MeC_x proporciona ao filme a resistência ao desgaste, a fase a-C é responsável por garantir certa ductilidade, podendo assim, atuar como lubrificante sólido e reduzir o atrito no contato entre duas peças. No desenvolvimento de revestimentos de NbC, a maioria dos estudos têm-se concentrado nas propriedades mecânicas [12,13,22], resistência ao desgaste [17,18], na influência da tensão de polarização (bias) do substrato e do teor de carbono na estrutura do filme [13,17,22]. As propriedades dos revestimentos de NbC encontram-se fortemente relacionadas com sua microestrutura, com a quantidade de fase a-C e com o tamanho do grão, sendo possível obter diferentes propriedades mecânicas e tribológicas, dependendo dos parâmetros de deposição. Esta forte correlação é ilustrada pela ampla gama de durezas (10 - 36,8 GPa), e coeficientes de atrito entre 0,25 até 0,80, para revestimentos de NbC_x avaliados contra um aço WC [13,17].

Na busca de desenvolvimentos de revestimentos com um melhor desempenho, a resistência à oxidação dos revestimentos de NbC começou a ser um fator importante, sendo encontrado alguns estudos sobre a estabilidade térmica e a

resistência à oxidação de Nb puro e de ligas à base de Nb [76–78]. No entanto, é surpreendente que o comportamento em alta temperatura do carboneto de nióbio (NbC) ainda tenha sido pouco estudado, havendo apenas alguns trabalhos sobre sua estabilidade térmica e seu comportamento quanto à resistência à oxidação [15,79]. Shi et al. [15], em 2005, mostraram que a temperatura de início de oxidação do NbC é de 350°C. Portanto, nenhum estudo sistemático foi realizado ainda para os revestimentos de NbC, de caracterização das propriedades mecânicas, da estabilidade térmica e da resistência à oxidação, em função dos parâmetros de processamento.

3.2.6 Magnetron sputtering de revestimentos de carbonetos ternários

No presente estudo, pretende-se depositar filme de NbC contendo teores variáveis de um metal de transição com baixa tendência a formar carbonetos, que será chamado, a partir de agora, como elemento “Me”. Para exemplificar as condições de equilíbrio nos sistemas ternários, os diagramas de equilíbrio para o sistema Ni- Nb-C são apresentados na Figura 10.

Figura 10 - Diagrama de fases para o sistema Ni-Nb-C: (a) diagrama ternário, adaptado da referência [80] e (b) diagrama de fases binário para o sistema NbC e Ni adaptado da referência [81].

Como pode ser visto na Figura 10, a solubilidade do Me, neste caso o Ni, no sistema NbC_x é inferior à 1%. No entanto, têm sido demonstrado experimentalmente, para processos de deposição por magnetron sputtering, que os carbonetos ternários em soluções sólidas de metais fortes e fracos formadores de carboneto (Me, Me)C_x, podem ser formados com solubilidade sólida maior do que a prevista termodinamicamente, como já evidenciado para carbonetos com W-Ni-C e Ti-Ni-C [70,73]. Isto pode, novamente, ser explicado pelo fato de que alguns métodos de deposição, como por exemplo, o magnetron sputtering, são realizados em baixas temperaturas, fora do equilíbrio. O indicativo do quanto o processo encontra-se fora do equilíbrio vai depender da taxa efetiva de resfriamento que experimentam os átomos que atingem a superfície em crescimento. Para o processo magnetron sputtering a taxa de resfriamento é de $\sim 10^{12}$ K/s [82]. Portanto, carbonetos do tipo M-Me-C supersaturados em soluções sólidas metaestáveis, apresentaram uma tendência a sofrer transformações de fases quando submetidos a uma energia externa. Isto é explicado com maior detalhe na seção 2.3.

Na Figura 11, observa-se a evolução da microestrutura para um filme de MC_x com adições de um elemento de transição (Me), com baixa tendência a formar carbonetos. O elemento de transição tem uma faixa de concentração, na qual tem solubilidade na fase MC_x, formando uma fase de solução sólida metaestável (M_{1-y}Me_y)C_x. Com o aumento na concentração do elemento Me, o número de ligações covalentes será reduzido originando uma diminuição na estabilidade do carboneto[24]. Com a desestabilização do carboneto, o crescimento do revestimentos será dificultado pela aglomeração de átomos de carbono, o que provoca a formação de uma segunda

fase: a-C(:H) matriz (carbono amorfo hidrogenado) [24,74,83]. À medida que a matriz é formada, o tamanho do grão do carboneto continua diminuindo ainda mais. Finalmente, quando o teor do elemento Me é suficientemente elevado, a estrutura do carboneto é severamente desestabilizada, dificultando o crescimento dos grãos pela aglomeração de átomos de C, conseqüentemente, produzindo uma estrutura amorfa, como mostrado no esquema da Figura 8. Uma outra alternativa é a produção de revestimentos com a formação de três fases: um carboneto $(M)_{1-y}(Me)_yC_x$, uma fase amorfa a-C, e uma fase metálica Me [24].

Figura 11 - Esquema da evolução microestrutural em condições de deposição de revestimentos MC_x , por processos magnetron sputtering com o aumento de um elemento de liga com baixa tendência a formar carboneto para um teor de 50 % at. Adaptado da referência [24].

A evolução estrutural apresentada no parágrafo anterior foi relatada em inúmeros trabalhos. Cavaleiro et al. [74], em 2003, mostraram que o aumento do teor de C é responsável pela diminuição da ordem estrutural nos revestimentos ternários de Ti-W-C em uma solução sólida. Revestimentos com ordenação de curto alcance (amorfo), exibiram durezas mais baixas com composições químicas caracterizadas por teores de carbono superiores a 50 % at. Complementarmente, Trindade et al. [58],

em 2006, mostraram que revestimentos de carbonetos monofásicos ligados com um terceiro elemento de transição e com baixa tendência a formar carboneto exibiram durezas elevadas. Em contraposição, revestimentos de uma única fase nanocristalina, ou uma mistura de duas fases, apresentaram valores de durezas intermediárias.

Cavaleiro et. al. [72], em 1993, mostraram que o alcance de ordenação em revestimentos ternários W-Ni-C diminuía com o aumento nos teores de níquel e carbono. Estes revestimentos apresentaram as melhores condições de propriedades mecânicas de dureza e módulo de Young no estado monofásico nanocristalino (α -W) para teores de carbono e de níquel de 8 e 7 % at., respectivamente. Para maiores teores destes elementos, os revestimentos tornam-se amorfos e as propriedades mecânicas diminuem. Isto pode ser explicado pelo tipo de ligação química entre os diferentes elementos dentro do carboneto e no alcance de ordem estrutural dos revestimentos. O níquel reduz o número de ligações covalentes, levando à redução no módulo de Young. No entanto, um aumento na dureza foi atribuído a uma distorção da rede da fase cristalina CFC com a consequente diminuição do tamanho de grão. Para teores mais altos de níquel ou carbono, os revestimentos tornaram-se amorfos e a dureza diminuiu.

Cavaleiro et. al. [73], em 1999, mostraram o efeito do níquel como elemento refinador de grão nos revestimentos de W-Ni e seu impacto na dureza de revestimentos finos W-Ni foi 25 GPa, sendo que para revestimentos de W puro foi 18 GPa. Adicionalmente, exibiram a influência da porcentagem de carbono na estrutura e nas propriedades mecânicas em revestimentos finos de W-Ni/C com porcentagens de níquel entre 3 at% < Ni < 12 at%, obtendo variações na dureza entre 25 e 39 GPa. Ademais, mostraram que os revestimentos com maior presença de fase amorfa na

sua estrutura apresentavam maiores cargas críticas L_{c1} de início de formação de trincas, em ensaios de esclerometria linear instrumentada.

Já em estudos mais recentes, Lewin et. al [70], em 2010, mostraram que a adição de Ni em revestimentos ternários TiC_x , em condições onde o teor de carbono total é mantido constante, aumenta o número de ligações do tipo C-C (a-C), diminuindo a quantidade de carbono em solução sólida no filme $(Ti_{1-x}Ni_x)C_y$, isto é, uma diminuição no “y”. Aditivamente, encontrou ligações do tipo C-Ni, o que mostrou que uma pequena porção do níquel adicionado está sendo ligado ao C e que este tipo de ligação é diferente da encontrada nos revestimentos nanocompósitos de nc-Ni/a-C [70,84]. Finalmente, mostraram que a adição de Ni em revestimentos TiC_x pode melhorar a resistência ao desgaste e diminuir o coeficiente de atrito [71].

3.2.7 Estabilidade das fases M-Me-C nos revestimentos após depositados

Como descrito anteriormente, uma vez que a deposição por sputtering de revestimentos M-Me-C produz soluções sólidas metaestáveis, compreender a decomposição destas fases é interessante pois permite entender as propriedades dos revestimentos em aplicações reais, bem como proporcionar novas possibilidades de projeto de revestimentos através de recozimentos pós-deposição. A decomposição destes materiais ternários foi estudada teoricamente e experimentalmente por diversos pesquisadores [24,25,70,85,86]. A rota termodinamicamente mais favorável de decomposição seria a formação de uma nova fase metálica. Para um carboneto baseado em NbC_x e assumindo ausência de fases intermetálicas, tal decomposição é descrita por:

Esta reação requer a difusão de átomos de Me, mais lenta que a difusão intersticial de C. Apesar de a reação (1) ser termodinamicamente favorável, a cinética de precipitação de Me metálico pode ser muito lenta, favorecendo, em baixas temperaturas, uma rota alternativa de decomposição, que envolve redução do número de ligações químicas Me-C desfavoráveis, através da segregação de C, com abaixamento da energia livre, de acordo com a reação [24,85]:

Para essa rota de decomposição tem-se um ganho de energia livre, concomitante com a formação de uma fase amorfa à base de carbono, sem as limitações cinéticas características de difusão de átomos grandes na estrutura do filme.

Os mecanismos acima descritos, têm sido reportados para sistemas Ti-Ni-C é W-Ni-C, onde, para temperaturas entre 400 a 600 foi observada a formação de carbono livre [58,85] e, para temperaturas acima de 600 °C é detectada a presença de fases metálicas [58,71,85,86]. Desta forma, o aumento de carbono livre através do aumento de temperatura, em serviço, permite a redução no coeficiente de atrito de peças em contato [24,58,85].

Nessa linha de raciocínio, fica evidenciado que tratamentos de recozimento podem melhorar o desempenho tribológico de revestimentos NbC, abrindo a possibilidade de projetar novos revestimentos NbC – Me.

Portanto, para o desenvolvimento deste trabalho é necessário o uso de materiais aplicados em processos em alta temperatura (aço ferramentas e metal duro) que sirvam de substratos para os revestimentos a serem desenvolvidos. Técnicas que permitam avaliar a estrutura, microestrutura e os estados de ligações dos elementos presentes usados para os crescimentos dos recobrimentos. Além de técnicas que

permitam avaliar as propriedades mecânicas e de aderência do revestimento ao substrato e, a sua resistência a oxidação a temperaturas elevadas. Finalmente, a seguir são apresentados os materiais e técnicas experimentais usadas no desenvolvimento deste trabalho.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

4.1.1 Composição química dos substratos

4.1.1.1 Lamelas de silício

Lamelas de silício orientado na direção (100) foram utilizadas como substrato na deposição de filmes de carboneto de nióbio com teores de níquel crescente para serem utilizadas nas análises de composição química, medida de espessura, morfologia superficial e transversal dos revestimentos.

4.1.1.2 Liga FeCrAlY

Substratos de liga FeCrAlY (20 x 20 x 1 mm) com composição química: 72,8%Fe, 22%Cr, 5%Al, 0,1%Y, 0,1%Zr –Goodfellow, foram usados na análise de propriedades mecânicas (dureza e módulo de Young), estabilidade térmica em alta temperatura e nos testes de oxidação em temperaturas isotérmicas de 450 °C, 500 °C, 540 °C e 600 °C.

4.1.1.3 Chapa de alumina

Substratos de alumina (10 x 10 x 1 mm) foram utilizadas como substrato na análise do ponto de início de oxidação dos revestimentos de carboneto de nióbio com teores de níquel crescente dada sua alta estabilidade térmica.

4.1.1.4 Aço AISI M2

A composição química do aço ferramenta AISI M2 utilizado neste trabalho é exibida na Tabela 1. As amostras foram fornecidas no estado recozido e na forma de barras cilíndricas com 31 mm de diâmetro pela Villares Metals S.A.

Tabela 1 - Composição química (% em massa) do aço AISI M2.

Material	C	Mn	Si	Cr	Mo	V	W
----------	---	----	----	----	----	---	---

AISI M2	0,90	0,35	0,41	4,11	5,04	1,60	6,67
---------	------	------	------	------	------	------	------

4.1.1.4.1 Têmpera

A Tabela 2 indica o ciclo térmico utilizado na austenitização e têmpera dos corpos de prova de aço ferramenta AISI M2.

Tabela 2 - Condições de tratamento térmico de têmpera.

Material	Temperatura de austenitização	Tempo de austenitização	Meio de resfriamento	Dureza (HRC) de têmpera
Aço AISI M2	1175 °C	5 minutos	Óleo	--

4.1.1.4.2 Revenimento

Em seguida ao tratamento de têmpera foi feito revenimento das amostras em temperatura de revenimento superior à temperatura utilizada na deposição para evitar queda da dureza no núcleo do aço. Como a temperatura de deposição dentro da câmara varia entre 400 e 450 °C, tomou-se o cuidado de manter a temperatura um pouco acima, como se observa na Tabela 3.

Tabela 3 Condições de tratamento térmico de revenimento.

Material	Temperatura de revenimento	Tempo de revenimento	Meio de resfriamento	Dureza (HRC)
Aço AISI M2	550 °C	2,5 horas	Ar	65

4.1.1.5 Recozimento em atmosfera controlada (95% Ar + 5% H₂)

Após a deposição dos revestimentos de Nb-Ni-C sobre os substratos da liga FeCrAlY e o aço AISI M2, foram feitos tratamentos de recozimento por 2 horas em atmosfera controlada visando avaliar a estabilidade térmica dos revestimentos. Os ciclos térmicos utilizados no recozimento dos corpos de prova de aço ferramenta AISI M2, são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Condições de recozimento em atmosfera controlada.

Material	Temperatura de recozimento	Tempo de recozimento	Meio de resfriamento	Dureza (HRC)
Aço AISI M2	600 °C	2 horas	95% Ar + 5% H ₂	49
	800 °C			31

4.1.2 Alvos usados para a deposição dos revestimentos

Os materiais utilizados como alvo foram fornecidos pela CBMM, na forma de placas retangulares de dimensões 380 mm x 175 mm x 8 mm, como apresentado na Figura 12. Para a confecção do alvo de Nb-Ni foram usinados furos circulares em uma das placas para inserção de moedas de Ni de alta pureza. Na Figura 12 (a) observa-se um alvo de Nb com discos de Ni distribuídos estrategicamente na região de máxima erosão por sputtering com uma relação aproximada de 60 % Nb: 40 % Ni. Na Figura 12 (b) observa-se o alvo de Nb de alta pureza (Nióbio 763 ppm, Ferro 3 ppm, Carbono 3 ppm, Enxofre 3 ppm, Oxigênio 21 ppm, Nitrogênio 33 ppm).

Figura 12 - a) Alvo de Nb com discos de Ni e, b) alvo de Nb puro.

4.1.3 Deposição de revestimentos finos

A deposição dos filmes foi realizada em reator PVD - magnetron sputtering produzido pela Teer Coatings Ltd., modelo UDP 650 semi-industrial, mostrado na Figura 13. Este equipamento é composto por quatro magnetrons, quatro alvos, um porta-substratos rotativo e um sistema de introdução de gases. O sistema de vácuo compreende duas bombas: uma rotativa (vácuo primário) e uma difusora (alto vácuo), permitindo assim, a evacuação da câmara até atingir pressão da ordem dos 10^{-4} Pa. A pressão é medida com 3 tipos de medidores: Pirani, Penning e Barocel. O fluxo de gases é controlado por um fluxímetro que permite controlar a entrada de quatro gases simultaneamente. O equipamento possui um software, que permite a monitoração de alguns parâmetros de deposição, e de todo o processo em geral.

Figura 13 - Equipamento de deposição magnetron sputtering.

Após a introdução dos substratos na câmara de deposição, esta foi evacuada até uma pressão de 10^{-4} Pa. A pressão de deposição, dependendo das condições de deposição, variou entre 0,35 e 0,44 Pa. O tempo de deposição foi de 3 a 5 horas, com o intuito de se obter revestimentos com espessuras idênticas. Antes da etapa de deposição foi efetuada uma etapa de limpeza, tanto nos dois alvos como dos substratos, para remover as contaminações superficiais de todos os materiais.

As condições de limpeza dos alvos e substratos são apresentadas na Tabela 5, sendo mantidas constantes em todas as deposições. Com o intuito de melhorar a adesão do filme ao substrato, foram depositadas intercamadas de Cr, Cr/C e Nb/Cr/C, de acordo com a sequência apresentada na Figura 14, formando camadas gradientes funcionais.

Tabela 5 Condições de limpeza dos alvos e substratos por plasma.

Alvos	Potência (W)	Fluxo Ar (sccm)	Tempo (min)	Bias (V)	Frequência (kHz)	t (μ s)
Nb	2000	35	20	--	--	--
NbNi*	500	35	20	--	--	--
Cr	2000	35	20	--	--	--
Substratos	--	35	40	600	250	1,6

* Alvos magnéticos interferem com o campo magnético aplicado nos processos de sputtering. Tal fato torna necessário o uso de alvos mais finos ou magnetrons com imãs mais fortes. Dessa forma, foi fixada uma potência de 500 W no alvo Nb-Ni. Isso evita o superaquecimento e o uso de diferenças de voltagens elevadas no equipamento.

Intercamada de Cr	Intercamada de CrC	Intercamada de Nb-Ni-Cr-C
<p>Filme fino de Cr. Tempo de deposição de 10 min. Fluxo de Ar 35 sccm. Potência aplicada de 2000 W.</p>	<p>Filme fino de CrC em gradiente. Tempo de deposição 10 min. Fluxo de Ar 35 sccm e fluxo de CH₄ aumentado linearmente até 18 sccm. Potência aplicada de 2000 W.</p>	<p>Filme fino de NbNiCrC em gradiente. Tempo de deposição 10 min. Fluxo de Ar 35 sccm e fluxo de CH₄ de 18 sccm. As potências dos alvos de Nb e NbNi são aumentadas linearmente até o valor de deposição final, dependendo de cada condição específica. A potência aplicada no alvo de Cr é diminuída linearmente de 2000 W até 0 W.</p>

Figura 14 - Esquema das intercamadas de adesão, com gradientes funcionais.

Na Tabela 6, são apresentadas as condições de deposição dos revestimentos de Nb-Ni-C, tendo como variáveis: potência aplicada nos alvos, o fluxo de argônio e metano, e a polarização do substrato. As deposições de filmes com teores crescentes de Ni foram feitas, aumentando a potência aplicada ao alvo de NbNi e diminuindo a potência aplicada ao alvo de Nb puro. Para as duas últimas deposições a potência aplicada ao alvo de NbNi foi mantida constante (devido às limitações de aplicar potências acima de 0,8 W/cm² no alvo NbNi) e diminuída a potência aplicada ao alvo de Nb, com o intuito de atingir teores maiores de níquel nos revestimentos. Na Tabela 6 observa-se a diminuição da relação Nb/NbNi para teores crescentes de Ni. No final de todas as deposições, e após desligada (s) a (s) fonte (s) de potência, o sistema resfriou até à temperatura ambiente em atmosfera de Ar. A nomenclatura utilizada na identificação das diferentes condições de deposição e respectivos revestimentos foi Nb_xNi_yC_z, em que X, Y e Z equivale à percentagem atômica de nióbio, níquel e

carbono, respectivamente. Observa-se um aumento na pressão parcial de deposição com a diminuição gradual na potência do alvo de Nb e com o aumento gradual na potência do alvo NbNi. O aumento na pressão parcial é devido ao processo de envenenamento do alvo. Com a diminuição na potência do alvo de Nb, o gás reativo injetado na câmara é o suficiente para formar o filme no substrato e reagir com o material do alvo. Isso resulta em um decréscimo na taxa de sputtering e um aumento da pressão parcial.

Tabela 6 - Condições de deposição.

Amostra	Pressão Base (Pa)	Pressão de deposição (Pa)	Densidade de potência no alvo (W/cm ²)			$\frac{Nb^{**}}{NbNi}$	Fluxo de gás (sccm)		Taxa de deposição (nm/min)	Tempo de deposição (min)
			Cr	Nb	Nb-Ni		Ar	CH ₄		
Intercamada Cr		0,24	3,0	n.a.	n.a.	-	35	n.a.	n.a.	10
Intercamada CrC		n.a.	3,0	n.a.	n.a.	-	35	0→18	n.a.	10
Intercamada Nb-Cr-C		0,35	3,0→0	0,0→*	0,0→*	-	35	18	n.a.	10
Nb _{0,50} Co _{0,50}	1,1 x 10 ⁻³	0,35	n.a.	3,8	0,0	-	40	18	12,4	192
Nb _{0,49} Ni _{0,03} Co _{0,48}		0,44	n.a.	3,5	0,3	11,7	40	18	12,4	192
Nb _{0,48} Ni _{0,05} Co _{0,47}		0,40	n.a.	3,4	0,4	8,5	40	18	12,4	192
Nb _{0,44} Ni _{0,10} Co _{0,46}		0,44	n.a.	3,2	0,6	5,3	40	18	12,4	192
Nb _{0,43} Ni _{0,13} Co _{0,44}		0,44	n.a.	3,0	0,8	3,8	40	18	12,4	192
Nb _{0,39} Ni _{0,17} Co _{0,44}		0,44	n.a.	2,3	0,8	2,9	40	18	10,7	222
Nb _{0,36} Ni _{0,24} Co _{0,40}		0,44	n.a.	1,5	0,8	1,9	40	18	8,2	290

*Densidade de potência aplicada para cada condição específica.

**Relação entre as densidades de potência aplicadas nos alvos Nb e Nb-Ni

4.2 Difração de raios x

A difração de raios X foi executada em Difratorômetro Philips PW 1810, pertencente ao PMI-USP, operando com radiação de cobre (Cu K α , $\lambda=1,542$ Å). A excitação da fonte foi efetuada com corrente de 40 mA e voltagem aplicada de 40 kV. Os difratogramas foram obtidos usando velocidade de varredura angular de 0,04°/segundo e ângulo de varredura (2 θ) de 30 a 120°. A indexação dos picos de difração se deu pela comparação a partir dos padrões do banco de dados da JCPDS-ICDD®.

4.2.1 Determinação do tamanho de grão aparente

Os tamanhos de grão foram determinados através dos difratogramas obtidos por difração de raios X (DRX). Os picos dos difratogramas foram ajustados por meio da função Voight para obter informações de posição de pico (2θ) e a largura a meia altura (FWHM). A determinação foi realizada através da equação de Scherrer, descrita pela Equação 5.

$$\text{Equação 5} \quad t = \frac{k\lambda}{B\cos\theta}$$

Onde:

B= alargamento do pico de difração medida a meia altura de sua intensidade máxima. É medida em radianos.

K= constante de proporcionalidade.

A constante de proporcionalidade K é uma função de forma geométrica. Para medidas da largura de pico a meia altura, K atinge valores entre 0,84 e 0,89 dependendo da geometria. No caso de não se conhecer a geometria dos cristalitos; admite-se uma geometria esférica com valor de 0,9.

Os parâmetros de rede foram obtidos usando a equação de Bragg e, em seguida por meio de uma relação geométrica se relaciona o parâmetro de rede com a distância interplanar e os índices de Miller [87], como mostrado na Equação 6:

$$\text{Equação 6} \quad n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta$$

Onde:

$n=1,2,3\dots$

θ = ângulo de Bragg. É a metade do ângulo entre o feixe difratado e o feixe original.

λ = comprimento de onda dos raios X.

d_{hkl} = espaçamento interplanar entre os planos que causam interferência construtiva; hkl são os índices de Miller.

O parâmetro de rede foi calculado a partir da Equação 7 e Equação 8:

$$\text{Equação 7} \quad a = d \times \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$

$$\text{Equação 8} \quad a = \frac{n \cdot \lambda}{2 \times \sin \theta} \times \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \text{ com } n=1$$

A partir do uso das equações descritas anteriormente é possível obter a evolução do tamanho do grão com o incremento de teor de níquel, sendo determinados a partir dos picos (111) e (200) dos revestimentos de NbC-Ni.

4.3 Espectrômetro de fotoelétrons excitados por raios-X - XPS

O XPS é baseado no efeito fotoelétrico, onde a energia de ligação de elétrons é determinada pela medição da energia cinética dos elétrons emitidos do material após a iluminação por raios-X com energia conhecida. Como as energias de ligação são específicas para cada elemento e orbital, o XPS pode ser usado para a identificação elementar [88]. Além disso, a energia de ligação exata é influenciada pela ligação química em que o elemento participa. Isso possibilita a obtenção de informações químicas a partir de espectros XPS. No presente estudo, a maioria das informações químicas são obtidas na região do nível eletrônico C1s. As posições dos picos relevantes encontradas na literatura para o presente trabalho, são apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7 - Valores das energias de ligação dos elétrons (E) para os níveis energéticos por XPS, relevantes para este trabalho.

Nível eletrônico	Notação	E(eV)	Observação	Referência
C1s	C-Nb	281,9	Carboneto puro	[14,21,75,89]
	C-Ni	282,8-283,9	C parcialmente ligado ao Ni	[24,70,85,90]
	C-C	284,2-285,0	Diferentes fases de carbono	[14,21,75,91]
Ni2p	Ni-Ni	852,7-852,8	Metal puro	[24,70,85,92]
	Ni-C	853,3-853,4	Carboneto	[24,70,85,92]

A composição química é determinada pelas intensidades relativas dos picos, corrigidas por fatores de sensibilidade determinados experimentalmente. Como o XPS analisa os fotoelétrons, o livre caminho médio do elétron na matéria determinará a profundidade da análise. No presente trabalho, as análises foram realizadas em um espectrômetro de fotoelétrons de raios-X “Thermo Fisher Scientific” modelo K-Alpha com pressão base de 5×10^{-7} Pa, com radiação de Alumino monocromático. Para obter informações sobre o material como tal, e não apenas a superfície oxidada, é preciso remover a contaminação da superfície da amostra exposta à atmosfera. Isso é feito por bombardeio de íons (geralmente de gases nobres, no presente trabalho Ar^+).

4.4 Microscopia eletrônica

4.4.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura utilizado neste trabalho foi o modelo MERLIN FE-SEM da Carl-Zeiss. Esta técnica foi utilizada para medir a espessura total dos revestimentos, análise qualitativa do crescimento colunar, bem como da morfologia da superfície dos revestimentos.

4.4.2 Microscopia com feixe de íons focalizado

O microscópio FEI Helios 660 de duplo feixe, localizado no Laboratório de Microscopia Eletrônica no Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM), usa um feixe de íons focalizado (FIB, do inglês focused ion beam) visando usinar a superfície de uma amostra para retirada de lâminas finas (lamelas) para análise em microscópio eletrônico de transmissão. O equipamento é usado em combinação com o MEV. Sua versatilidade permite escolher e posicionar no local onde deseja-se realizar o corte da seção transversal. A superfície é protegida por uma camada de platina antes do desbaste e corte iônico. Isto garante um corte fino sem bordas arredondadas. Esta técnica de corte transversal é ideal para realizar pesquisas em regiões específicas de uma amostra.

4.4.3 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A microestrutura dos revestimentos de NbC puro e NbC enriquecidos em Ni foi examinado por MET. O microscópio utilizado neste trabalho foi o JEOL JEM 2100F HRP alta resolução (200 KeV), localizado no Laboratório de Microscopia Eletrônica no Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM). O equipamento tem um canhão de emissão por efeito de campo (FEG) e opera tanto em modo de transmissão, quanto em modo de transmissão com varredura (STEM, do inglês Scanning Transmission Electron Microscopy).

A formação de revestimentos nanocompósitos com o aumento do teor de níquel foi confirmada por Microscopia de Transmissão em Alta resolução (HRTEM, do inglês High Resolution Transmission Electron Microscopy) e as fases presentes nos

revestimentos foram identificadas por difração de elétrons em uma área selecionada (SAED, do inglês Selected Area Electron Diffraction).

4.5 Ensaios de indentação instrumentada

A dureza e o módulo de elasticidade (Módulo de Young) dos revestimentos finos foram determinados a partir de medidas de nanoindentação. Neste método, o indentador é pressionado contra a superfície de um filme enquanto a força e o deslocamento do indentador são registrados. A dureza é dada pela razão entre o pico da carga e a área impressa pelo indentador, enquanto o módulo elástico é dado pela inclinação da curva de descarregamento, de acordo com o método de Oliver e Pharr [93] (1992). A profundidade de indentação foi menor que 10% da espessura do filme, com o intuito de minimizar qualquer efeito do substrato. O equipamento utilizado foi um Hysitron TI 950 com indentador Berkovich.

4.5.1 Determinação da dureza por nanoindentação

A partir da calibração do equipamento por meio da utilização da área de contato projetada, A_c , a dureza e módulo de elasticidade (módulo E) são determinados por meio da curva de carga-deslocamento. Uma curva típica de carga-deslocamento e padrão de deformação são dados na Figura 15.

Figura 15 - (a) Curva típica de carga-descarga e (b) padrão de deformação elástico-plástico durante e depois da nanoindentação [93].

O procedimento para calcular tanto a dureza H quanto o módulo E não são diretos. O método comumente utilizado para a análise dos dados de indentação é o método de “Oliver e Pharr”. Neste trabalho o método (ou procedimento) desenvolvido por Oliver e Pharr [93], em 1992, foi usado no processamento dos dados.

O procedimento consiste de uma primeira etapa onde é ajustada o trecho de descarregamento dos dados de carga-deslocamento. A equação matemática que descreve o descarregamento é descrita pela Equação 9:

$$\text{Equação 9} \quad P = A(h - h_f)^m$$

P é a carga aplicada em Newtons, h é a profundidade de penetração na superfície e h_f o deslocamento final. A e m são constantes empíricas, dependentes da geometria de contato e o material utilizado [94]. A rigidez de contato $S = dP/dh$ pode ser calculada derivando P e avaliá-la para $h = h_{max}$, sendo descrita pela Equação 10.

$$\text{Equação 10} \quad S = \frac{dP}{dh} = mA(h_{max} - h_f)^{m-1}$$

A rigidez de contato corresponde à parte inicial da curva de descarregamento, como mostrado na Figura 15 a.

Pode-se determinar a profundidade de contato, calculando-se o valor de S (equação 8) e substituindo na Equação 11:

$$\text{Equação 11} \quad h_c = h_{max} - \varepsilon \frac{P_{max}}{S}$$

Onde ε é uma constante geométrica que depende do indentador ($\varepsilon=0,75$ para penetrador Berkovich). h_c é por sua vez usado para calcular a área de contato. $A_c=24,56h_c^2$ para um penetrador Berkovich perfeito, estes valores deverão ser calibrados para uma ponta não-ideal através de um procedimento de calibração, usando uma função de área, descrita pela Equação 12:

$$\text{Equação 12} \quad A_c = C_0 h_c^2 + \sum_{i=0}^n C_i (h_c)^{(1/2)^i}$$

Onde C_i (também C_0) são constantes determinadas pelo procedimento de ajuste das curvas.

Usando S e A_c , o módulo elástico reduzido E_r pode ser determinado pela Equação 13:

$$\text{Equação 13} \quad E_r = \frac{\sqrt{\pi} S}{2\beta \sqrt{A_c}}$$

B é uma constante que vai depender da geometria do penetrador (1,034 para penetrador Berkovich). O módulo reduzido é correlacionado com o módulo elástico do penetrador E_{ind} e o módulo elástico E da amostra, sendo calculado a partir da Equação 14:

$$\text{Equação 14} \quad \frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_{ind}^2}{E_{ind}}$$

Onde os símbolos ν e ν_{ind} são a razão de Poisson da amostra e do penetrador.

4.6 Tenacidade à fratura pelo Método de Comprimento de Trincas

Uma técnica amplamente usada para determinação da tenacidade à fratura em materiais frágeis é o método das trincas radiais, que consiste em penetrar um indentador pontiagudo na superfície do material, gerando trincas radiais, como ilustra

a Figura 16. Em (a) a figura mostra uma vista perpendicular da trinca gerada por indentação, e em (b) a vista de cima.

Figura 16 - Representação de trincas radiais geradas nos cantos da impressão deixada pelo penetrados Vickers, a) vista perpendicular e b) vista de cima [95].

Lawn e Fuller [96], em 1975, mostraram que a evolução de trincas nos materiais frágeis obedece à expressão $P/c^{3/2}$, e que a concentração de tensões na extremidade da trinca, pode ser avaliada por K dado pela Equação 15 [97].

$$\text{Equação 15} \quad K = \frac{\chi P}{c^{3/2}}$$

Em que c é o comprimento da trinca radial e χ é um parâmetro adimensional relacionado com a geometria do penetrador e com o fator $(H/E)^{1/2}$, dado pela Equação 16:

$$\text{Equação 16} \quad \chi = \xi_0 \cdot \cot g(\varnothing) \cdot \left(\frac{E}{H}\right)^{1/2}$$

Onde $\varnothing$ é a metade do ângulo entre as faces do indentador e ξ_0 é uma constante adimensional [97]. Relacionando as Equação 15 e 14 tem-se:

$$\text{Equação 17} \quad K = \xi_0 \cdot \cot g(\varnothing) \cdot \left(\frac{E}{H}\right)^{1/2} \frac{P}{c^{3/2}}$$

Para que um material possa resistir à propagação de uma trinca, K deve ser menor que a tenacidade à fratura, K_{IC} , do mesmo. Valores de K_{IC} variam bastante para diferentes materiais e são afetados pela taxa de aplicação do carregamento [97,98] [31,32]

Por meio do comprimento do raio de uma trinca radial c produzida é possível estimar o valor da tenacidade à fratura (K_{IC}) [97–99], descrito pela Equação 18:

$$\text{Equação 18} \quad K_{IC} = \xi \cdot \left(\frac{E}{H}\right)^{1/2} \frac{P}{c^{3/2}}$$

Na qual $\xi = \xi_0 \cdot \cotg(\phi)$ é uma constante empírica adimensional e possui o valor de 0,016 para o indentador Vickers [100].

4.6.1 Determinação da tenacidade à fratura por indentação Vickers

A determinação dos valores de tenacidade à fratura foi através do método de indentação Vickers. Tal grandeza foi calculada a partir das medidas de dureza realizadas, medindo-se o comprimento de trinca em cada vértice das indentações piramidais. Foi determinado a partir do comprimento médio de trinca para cada uma das 5 indentações feitas na superfície da amostra, utilizando a Equação 19. As medidas dos comprimentos das trincas foram realizadas logo após o ensaio de dureza, buscando evitar o crescimento lento de trinca após a impressão, iniciado pelo campo de tensão que atua após o carregamento.

$$\text{Equação 19} \quad K_{IC} = 0,016 \left(\frac{E}{H_V}\right)^{1/2} \cdot P \cdot b^{-3/2}$$

Onde:

K_{IC} = Tenacidade à fratura [MPa.m^{1/2}]

E = Módulo de elasticidade [GPa]

H_V = Dureza Vickers [GPa]

P = Carga de indentação [MPa]

b = comprimento médio de trinca [m].

4.6.2 Ensaio de esclerometria linear instrumentada

Os ensaios de esclerometria linear instrumentada foram realizados de acordo com a norma ASTM C1624 (2005) [101] em equipamento marca CETR – UMT Multi-Specimen Test System, apresentado na Figura 17.

Figura 17 - Equipamento de esclerometria instrumentada do PMT-USP.

O equipamento possui um penetrador cônico de diamante tipo Rockwell C com ângulo de 120° e raio de ponta de $200\ \mu\text{m}$. Em todos os ensaios, aplicou-se uma pré-carga de $1\ \text{N}$ durante 10 segundos. Em seguida foi aplicada uma carga linearmente crescente de $1\ \text{N}$ até $70\ \text{N}$ com deslocamento do penetrador, com velocidade de deslocamento de $0,016\ \text{mm/s}$ e ensaio de 180 segundos, obtendo-se riscos de $7\ \text{mm}$ de comprimento. As cargas críticas foram observadas em microscópio óptico e associadas ao valor de carga normal. Foram realizadas 5 réplicas para cada condição.

4.6.3 Teste de adesão Rockwell C

Uma outra forma de fazer uma avaliação (qualitativa) da adesão dos revestimentos finos é através de testes de indentação, usando o teste de adesão Rockwell C [102]. Neste método, é utilizado um indentador cônico (padrão Rockwell C), que após aplicação de uma carga máxima de 1471N , pode gerar micro-trincas em

volta da impressão de indentação, que podem se visualizadas por microscopia ótica. A adesão do filme ao substrato é classificada de acordo com um estudo comparativo dessas trincas, indicados na Figura 18.

Figura 18 - Morfologias de falhas obtidas em testes de adesão Rockwell C [103].

As morfologias das falhas de trincas, associados aos nomes HF1 a HF4, representam morfologias típicas de revestimentos de boa adesão. As trincas representadas em HF5 e HF6, evidenciam um aspecto de delaminação do filme. As vantagens deste método são devido a sua facilidade operacional, sendo uns dos métodos utilizado frequentemente no controle de qualidade de revestimentos. Este teste de adesão por indentação foi desenvolvido na Alemanha e padronizado na VDI guidelines 3198 (1991) [104].

Foram realizados testes comparativos de adesão Rockwell C para avaliar a adesão dos revestimentos de Nb-C-Ni, utilizando durômetro com indentador cônico (padrão Rockwell C), sendo utilizado carga de 150 kgf.

4.7 Análise por termogravimetria

Na indústria de usinagem as propriedades tribológicas dos revestimentos se degradam em atmosferas úmidas e / ou em altas temperaturas devido a sua baixa resistência a oxidação. Por esse motivo, com o intuito de obter uma expectativa de vida e desempenho mais preciso e confiável dos revestimentos é importante ter uma compreensão de seu comportamento em alta temperatura.

Por tanto, a partir da técnica de análise térmica termogravimétrica (TG), mediante a utilização de uma balança de alta precisão, é possível relacionar as variações de massa com a temperatura ou com o tempo, à medida que a amostra a ser analisada é submetida a uma temperatura e atmosfera controlados. Estas variações podem ser consequência de modificações químicas e estruturais dos materiais. Os dados obtidos por esta análise fornecem informação para a identificação de fases ou para o estudo de processos de reação (oxidação, redução, decomposição, volatilização, sublimação e outras reações com o meio envolvente, por exemplo). A partir destes resultados podemos obter o ponto de início da oxidação (temperatura ou tempo no qual começa o ganho de massa) e determinar se o filme é do tipo protetor (vai depender do formato da curva, se esta apresentar um comportamento parabólico quer dizer que o filme é protetor).

O equipamento utilizado nos ensaios é da marca Setaram, modelo Setsys Evolution 1750, localizado no Laboratório de Ensaios, Desgaste e Materiais do Instituto Pedro Nunes em Portugal, como mostrado na Figura 19, capaz de operar em temperaturas compreendidas entre a temperatura ambiente e 1600° C, com diferentes atmosferas e taxas de aquecimento e resfriamento controlado (até 50° C /min).

Figura 19 - Equipamento de análise térmica.

5 RESULTADO E DISCUSSÃO

5.1 Espessura dos filmes depositados

Os filmes NbC e NbNiC depositados de acordo com as condições de deposição apresentadas na Tabela 6, com variação da potência aplicada aos alvos Nb e NbNi, exibiram teores crescentes de níquel e espessura média em torno de ≈ 2500 nm. A Tabela 8 mostra as composições químicas e a espessura para cada um dos revestimentos.

5.2 Composição química

As composições químicas dos revestimentos foram determinadas através da técnica de WDS, como apresentado na Tabela 8. A partir de agora e ao longo do texto, os revestimentos serão identificados como $Nb_xNi_yC_z$, onde x, y e z denotam a percentagem atômica de Nb, Ni e C nos revestimentos, respectivamente. Como esperado, diminuindo a potência aplicada ao alvo de Nb e aumentando a potência aplicada ao alvo de Nb-Ni, deu-se origem aos revestimentos com aumento do teor de Ni. O revestimento utilizado como referência (NbC) apresentou uma composição quase estequiométrica, com teor de C e Nb próximos a 50%. Adicionalmente, observou-se, com a incorporação de Ni nos revestimentos, a diminuição do teor de C e Nb. Foi notado um ligeiro aumento da razão entre os elementos (C / Nb), particularmente para altos teores de Ni. Esta tendência sugere, como será mostrado mais adiante, que além da fase NbC, o C pode existir como C livre ou combinado em uma fase rica em Ni.

Tabela 8 - Composição química por WDS.

Amostra	Composição química WDS (at. %)			C/Nb	Espessura (nm)
	Nb	Ni	C		
Nb _{0.50} C _{0.50}	49.77 ± 0.17	0	50.23 ± 0.17	1.00	2632
Nb _{0.49} Ni _{0.03} C _{0.48}	49.29 ± 0.45	2.69 ± 0.13	48.03 ± 0.32	0.97	2607
Nb _{0.48} Ni _{0.05} C _{0.47}	47.56 ± 0.64	5.05 ± 0.15	47.59 ± 0.65	1.00	2591
Nb _{0.44} Ni _{0.10} C _{0.46}	43.82 ± 0.13	9.59 ± 0.16	46.83 ± 0.14	1.07	2421
Nb _{0.43} Ni _{0.13} C _{0.44}	42.97 ± 0.32	13.11 ± 0.27	43.93 ± 0.06	1.02	2490
Nb _{0.39} Ni _{0.17} C _{0.44}	39.48 ± 0.24	17.11 ± 0.21	43.72 ± 0.35	1.11	2704
Nb _{0.36} Ni _{0.24} C _{0.40}	35.37 ± 0.64	24.24 ± 0.21	40.11 ± 0.79	1.13	2636

A diminuição observada na percentagem atômica do Nb e C pode ser interpretada com base na modificação da potência aplicada aos alvos da seguinte maneira:

- i) A diminuição da potência aplicada ao alvo de Nb diminui o rendimento de *sputtering* da fase NbC, que embora seja compensado pelo aumento de potência aplicado ao alvo Nb-Ni (quatro primeiros revestimentos), a área disponível de Nb na área de *sputtering* do alvo é muito menor (devido à presença dos discos de Ni) diminuindo a quantidade de composto de NbC sendo depositado;
- ii) O aumento de potência aplicado no alvo Nb-Ni permite depositar maior quantidade de composto enriquecidos em Ni, aumentando seu teor no filme e, conseqüentemente, diminui a quantidade de Nb e C.

5.3 Estrutura e ligações químicas dos revestimentos (DRX e XPS)

Na Figura 20, observam-se os padrões de DRX na configuração θ -2 θ para os revestimentos depositados por *magnetron sputtering* de Nb-Ni-C com um aumento de teor de níquel. Os picos encontrados podem ser atribuídos à fase NbC cúbica de faces centradas com planos cristalinos (111), (200), (220) e (311) de acordo com a ficha

(JCPDS nº 00 010 0181). Nota-se que há uma orientação preferencial dos planos cristalinos NbC (111) para NbC (200) com o aumento do teor de Ni. Adicionalmente, observa-se o alargamento dos picos (111) e (200) com o aumento do Ni também, este comportamento pode ser atribuído ao fato de que a adição de níquel nos revestimentos cristalinos do tipo Me-C induz amorfização na estrutura [14] e a diminuição no tamanho de grão, conforme apresentado na Figura 21, comportamento evidenciado em carbonetos ligados com um terceiro elemento [22,24,70,105].

Jansson et al. [24], em 2013, mostraram que a adição de metais com pouca tendência à formação de carboneto, como o Ni, quando adicionado a um carboneto Me-C, favorece ligações Me-C menos fortes. Por conseguinte, o enfraquecimento progressivo das ligações Me-C leva a um aumento no parâmetro de rede e consequentemente à redução do tamanho de grão.

Figura 20 - Padrões de difração na configuração (θ - 2θ) Bragg-Brentano para os revestimentos finos como recém depositados de carboneto de nióbio (NbC) com aumento do teor de níquel (Ni).

Figura 21 - Tamanho de grão dos revestimentos como recém depositados determinados a partir dos picos □-(111) e ○-(200).

Na Figura 21, observa-se o deslocamento dos picos de NbC (111) e (200), este comportamento pode ser explicado pela formação de uma segunda fase enriquecida em Ni, como será mostrado posteriormente nas análises químicas realizadas por XPS, onde foram encontradas energias de ligação correspondentes às ligações C-Ni e Ni-C. Embora, o Ni seja conhecido como um metal fraco formador de carboneto, alguns trabalhos mostraram que a deposição por *magnetron sputtering* de revestimentos dopados com Ni, ocorre a formação de fases enriquecidas em níquel [24,70,106,107]. Portanto, há fortes indícios que a formação da fase NiC_x ocorra na deposição dos revestimentos $Nb_xNi_yC_z$.

Na Figura 22a) são apresentados os difratogramas dos carbonetos com percentagens de 0 at.%, 13 at.% e 24 at.% de níquel. Os deslocamentos dos picos (111) e (200) da fase NbC, para a direita e para a esquerda, respectivamente, podem ser explicados pela formação da fase NiC_x . De fato, os picos da fase NiC_x (114) e (204) se superpõe aos picos (111) e (200) do NbC, causando uma perturbação à

direita e à esquerda, dos picos NbC, respectivamente. As Figura 22b) e 22c) apresentam a deconvolução dos picos nos filmes de 13 at.% e 24 at.%, mostrando as posições das fases NbC e NiC_x. Por outro lado, não é possível identificar fases de Ni devido a superposição com o pico do FeCrAlY.

Figura 22 - DRX dos revestimentos de NbC e Nb_xNi_yC_z com teores de níquel de a) 0 at. %, 13 at. % e 24 at. %, e deconvolução dos picos de NbC e NiC_x dos revestimentos b) Nb_{0.43}Ni_{0.13}C_{0.44} e c) Nb_{0.34}Ni_{0.24}C_{0.36}. A fase NiC_x (ICDD 00-045-0979).

Com o intuito de estudar os estados das ligações químicas dos elementos Nb, C e Ni nos revestimentos, foram feitas análises através da técnica de XPS nas amostras Nb_{0.50}C_{0.50} e Nb_{0.34}Ni_{0.24}C_{0.36} como recém depositados.

A Figura 23 apresenta o espectro obtido por XPS na região C1s para o filme Nb_{0.50}C_{0.50}. O espectro pode ser ajustado por três contribuições, com energias de ligação em aproximadamente 285,6 (C-C), 284,1 (Nb-C/a-C) e 282,8 (Nb-)C eV. O pico dominante localizado em 282,8 eV corresponde à energia de ligação típica do Nb-C [14,22,75,108,109]. O pico localizado para uma energia de ligação mais alta pode ser atribuído à ligação C-C [14,22,75,108,109], embora os resultados da

composição química por WDS sugerissem que este filme fosse formado somente por grãos de NbC, a ligação C-C sugere a presença de carbono livre no filme. Por um lado, o diagrama de fases Nb-C [28,81] mostra que o composto NbC tem uma grande faixa de % de carbono, mais corretamente denominado como uma fase $\text{NbC}_{(1-x)}$, que para uma relação 50/50 Nb/C deve dar origem ao carbono livre. Adicionalmente, Braic et al. [91] observaram que na deposição de revestimento de NbC depositados por *magnetron sputtering* há segregação de C, mesmo que os revestimentos tenham composição sub-estequiométrica em relação ao composto NbC.

Figura 23 - Espectro obtido por XPS na região C1s para o revestimento $\text{Nb}_{0.50}\text{C}_{0.50}$.

A fim de corroborar os resultados de espectroscopia XPS, que mostraram a presença do carbono livre, foram feitas análises por espectroscopia Raman no filme $\text{Nb}_{0.50}\text{C}_{0.50}$ como recém depositado, como apresentado na Figura 24. Observa-se claramente a presença das bandas D (em 1351 cm^{-1}) e G (em 1562 cm^{-1})

características do Carbono. Embora com uma intensidade baixa, é observada uma terceira contribuição posicionada entre os picos D e G (indicado pela linha vermelha no gráfico da Figura 24), que pode ser atribuída aos átomos de C localizados na interface entre as fases NbC e a-C. Este pico já foi relatado por vários autores para diferentes revestimentos Me-C [85,110]. Estes resultados vão ao encontro da análise dos espectros obtidos por XPS, indicando que o filme $\text{Nb}_{0.50}\text{C}_{0.50}$ utilizado como referência consiste em grãos Nb-C com pequena quantidade de carbono livre.

Figura 24 – Espectro Raman dos revestimentos de $\text{Nb}_{0.50}\text{C}_{0.50}$ e $\text{Nb}_{0.43}\text{Ni}_{0.13}\text{C}_{0.44}$ como recém depositados.

A Figura 25a) e b) apresentam os espectros C1s e Ni2p_{3/2} XPS do filme $\text{Nb}_{0.36}\text{Ni}_{0.24}\text{C}_{0.40}$, como representativo para todos os revestimentos enriquecidos em Ni. O espectro dos revestimentos enriquecidos com Ni foram ajustados com quatro componentes, já que o uso de três picos (como usado para o filme de referência $\text{Nb}_{0.50}\text{C}_{0.50}$) não ajustaram corretamente os espectros obtidos nos revestimentos com

adição de Ni. As mesmas contribuições, identificadas para o filme $\text{Nb}_{0.50}\text{C}_{0.50}$, podem ser detectadas. Semelhante ao filme de referência, as ligações C-C revelaram a presença de carbono livre. Na mesma tendência, C-Nb e C-Nb_{1+x} também são detectados em energias de ligação aproximadamente semelhantes. Adicionalmente na Figura 25b), a contribuição de 852,6 eV, encontrada apenas em revestimentos dopados com Ni, é localizada com energias de ligação menores do que a relatada para Ni_3C [70,92,111]. Este pico aumenta progressivamente com o aumento do teor de Ni nos revestimentos. Essa contribuição tem sido atribuída aos átomos de C ligados ao Ni metálico e conforme relatado para os revestimentos de TiC_x ligados com Ni, é denotada como a energia de ligação C-Ni, [24,70,111]. A coexistência de ligações C-Ni nos revestimentos enriquecidos em Ni está ainda corroborando:

- i) A fase de NiC_x indexada por difração de XRD;
- ii) O ajuste do pico de $\text{Ni}2p$ deslocado 0,8 eV para energias mais altas em comparação com a energia de ligação de referência do Ni (ver Figura 25b)), que tem sido atribuída à energia de ligação do Ni-C;
- iii) A análise por espectroscopia Raman (ver espectro na Figura 24) mostra que apesar da maior relação C/Nb neste filme (ver Tabela 8), quantidades menores de carbono livre são observadas nos revestimentos (as bandas D e G de carbono são quase confundidas com o ruído do espectro) e,
- iv) Nenhuma ligação de Ni-Ni foi detectada nos espectros $\text{Ni}2p_{3/2}$. Este resultado está de acordo com os resultados de DRX, mostrando que não há presença da fase Ni metálico.

Figura 25 - Espectros obtidos por XPS na região a) C1s e b) Ni2p para o revestimento $\text{Nb}_{0.34}\text{Ni}_{0.24}\text{C}_{0.36}$.

A Figura 26 apresenta o espectro Nb3d obtido por XPS para o filme com 24 at.%Ni (representativo para todos os revestimentos com adição de níquel). Foram encontradas, para todas as amostras na região de análise de Nb3d, energias de ligação próximas de 203,4 eV, reportadas na literatura como sendo da fase NbC [14,91,112,113]. Embora as energias de ligação determinadas para a fase NbC nos diferentes revestimentos fossem muito semelhantes, as mesmas exibem uma pequena mudança contínua na energia de ligação. O pico Nb3d_{5/2} diminui de 203,6 eV para o filme com 0 at. %Ni, para 203,4 eV no filme com 24,24 at.%Ni. Este fenômeno foi observado em revestimentos de Nb-Si-C [109] em decorrência da diminuição na relação atômica C/Nb, causada pela mudança no tipo de vizinhos aos átomos de NbC comparado com o Nb-Ni-C.

Figura 26 - Espectros obtidos por XPS na região Nb3d para o filme nanocompósitos de NbC com 24,24 at.% Ni.

5.4 Microscopia eletrônica

5.4.1 Microscopia eletrônica de varredura

Na Figura 27 são apresentadas imagens de MEV da seção transversal e da superfície dos revestimentos com $0\% \leq \text{at\%Ni} \leq 24,24\%$. Nas imagens associadas à seção transversal dos revestimentos, notamos que os revestimentos exibem uma estrutura totalmente colunar, com colunas que se estendem desde o substrato até a superfície. Adicionalmente, nota-se que a superfície das amostras apresenta um formato tipo couve-flor, que são estruturas hierárquicas formadas a partir da sobreposição de nano clusters. Este tipo de estrutura se forma devido ao crescimento instável sob condições limitadas de difusão de superfície [114]. Além disso, é observada uma diminuição do tamanho da couve-flor com o aumento do teor do níquel. Finalmente, em todos os revestimentos, uma camada intermediária entre o

substrato e o revestimento pode ser identificada como a intercamada depositada para melhorar a adesão dos revestimentos.

Seção transversal	Morfologia da superfície
<div>a)</div> <p>1 µm</p> <p>Mag = 15.00 KX I Probe = 90 pA Signal A = SE2 EHT = 2.00 kV WD = 6.0 mm ESB Grid is = 345 V Frame Int. Busy 25 Jul 2017 , 12:04:01 3.74e-006 mbar High Resolution</p>	<div>a1)</div> <p>200 nm</p> <p>Mag = 25.00 KX I Probe = 98 pA Signal A = SE2 EHT = 5.00 kV WD = 6.1 mm ESB Grid is = 345 V Frame Int. Busy 25 Jul 2017 , 16:51:14 9.66e-006 mbar High Resolution</p>
<div>b)</div> <p>1 µm</p> <p>Mag = 15.00 KX I Probe = 90 pA Signal A = SE2 EHT = 2.00 kV WD = 5.9 mm ESB Grid is = 345 V Frame Int. Busy 25 Jul 2017 , 12:29:40 8.40e-006 mbar High Resolution</p>	<div>b1)</div> <p>200 nm</p> <p>Mag = 25.00 KX I Probe = 98 pA Signal A = SE2 EHT = 5.00 kV WD = 6.1 mm ESB Grid is = 345 V Frame Int. Busy 25 Jul 2017 , 17:14:21 4.15e-006 mbar High Resolution</p>
<div>c)</div> <p>1 µm</p> <p>Mag = 15.00 KX I Probe = 90 pA Signal A = SE2 EHT = 2.00 kV WD = 6.2 mm ESB Grid is = 345 V Frame Int. Busy 25 Jul 2017 , 12:43:33 2.15e-006 mbar High Resolution</p>	<div>c1)</div> <p>200 nm</p> <p>Mag = 25.00 KX I Probe = 98 pA Signal A = SE2 EHT = 5.00 kV WD = 7.9 mm ESB Grid is = 345 V Frame Int. Busy 25 Jul 2017 , 17:44:03 2.53e-006 mbar High Resolution</p>

Figura 27 - Seção transversal e morfologia da (a)-a1)) $\text{Nb}_{0.50}\text{C}_{0.50}$, (b)-b1)) $\text{Nb}_{0.49}\text{Ni}_{0.03}\text{C}_{0.48}$, (c)-c1)) $\text{Nb}_{0.48}\text{Ni}_{0.05}\text{C}_{0.47}$, (d)-d1)) $\text{Nb}_{0.44}\text{Ni}_{0.10}\text{C}_{0.46}$, (e)-e1)) $\text{Nb}_{0.43}\text{Ni}_{0.13}\text{C}_{0.44}$, (f)-f1)) $\text{Nb}_{0.39}\text{Ni}_{0.17}\text{C}_{0.44}$ e (g)-g1)) $\text{Nb}_{0.36}\text{Ni}_{0.24}\text{C}_{0.40}$.

Objetivando um melhor entendimento da morfologia destes revestimentos, a micrografia por MEV da seção transversal do filme de $\text{Nb}_{0.50}\text{C}_{0.50}$ é apresentada na Figura 28, onde é evidenciada uma morfologia em colunas em formato de V.

Figura 28 - Seção transversal do filme $\text{Nb}_{0.50}\text{C}_{0.50}$

5.4.2 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Análises feitas por MET, mostraram como a adição de níquel modifica o mecanismo de crescimento colunar para um crescimento com tendência planar, como apresentado na Figura 29 e na Figura 31.

O mecanismo de formação da estrutura colunar em forma de V, evidenciado na Figura 28, é atribuído ao crescimento competitivo devido às diferenças na energia superficial das faces cristalinas vizinhas na superfície livre de revestimentos finos [115]. Já para a tendência de um crescimento mais planar se deve à diminuição no tamanho do grão e com a formação de uma segunda fase enriquecida em níquel. A presença desta fase impede o crescimento dos grãos, levando à formação de um maior número de grãos menores [24,70,73,75,85,109,116,117].

As mudanças nos mecanismos de crescimento dos revestimentos foram analisadas por microscopia de transmissão (MET). Nas Figura 29 a 31 mostram-se a transição de um crescimento do filme com estrutura colunar, apresentado na Figura 29, para uma estrutura mais homogênea e densa, como mostrado na Figura 31, à medida que o teor de níquel é aumentando nos revestimentos. Isso mostra claramente que a adição de Ni permite uma mudança nos mecanismos de crescimento, interrompendo o crescimento colunar. Este resultado está de acordo com os resultados apresentados por MEV na Figura 27.

Figura 29 - Seção transversal por MET em baixa magnificação do filme Nb_{0,50}C_{0,50} como recém depositado.

Figura 30 - Seção transversal por MET em baixa magnificação do filme Nb_{0,43}Ni_{0,13}C_{0,44} como recém depositado.

Figura 31 - Seção transversal por MET em baixa magnificação do filme $\text{Nb}_{0.36}\text{Ni}_{0.24}\text{C}_{0.40}$ como recém depositado a) Imagem em baixo aumento.

As Figura 32 a 35 apresentam imagens de MET da seção transversal com alta resolução. Estas figuras confirmam a formação de nanoestruturas nos revestimentos. A Figura 32 apresenta uma microestrutura típica de nanocristais de carboneto de nióbio no filme binário $\text{Nb}_{0.50}\text{C}_{0.50}$. À medida que o Ni é introduzido no filme, os grãos de carboneto de nióbio são reduzidos em tamanho de ~ 10 nm para $\sim 2,0$ nm, o que concorda com os tamanhos calculados a partir dos difratogramas por difração de raios X.

Conforme se observa nas Figura 32b a 34b, a redução no grau de cristalinidade com altos teores de Ni também pode ser evidenciada a partir da comparação dos padrões de difração de elétrons da área selecionada (SAED). Observa-se que os anéis de difração dos revestimentos $\text{Nb}_{0.43}\text{Ni}_{0.13}\text{C}_{0.44}$ e $\text{Nb}_{0.36}\text{Ni}_{0.24}\text{C}_{0.40}$ são mais contínuos em comparação com o revestimento de referência $\text{Nb}_{0.50}\text{C}_{0.50}$.

O posicionamento e as dimensões dos anéis de difração encontram-se em concordância com os resultados de DRX. Por outro lado, nenhuma informação adicional sobre a presença da fase NiC_x pode ser extraída nem das micrografias por MET nem dos padrões SAED.

Adicionalmente, vale a pena ressaltar que as fases com pouca cristalinidade terão uma tendência a cristalizar, pelo aumento da temperatura da amostra, devido à irradiação de elétrons durante as análises por MET. Tengstrand et al. [118] mostraram em sistemas Nb-Si-C e Zr-Si-C, a cristalização da fase amorfa aplicando densidades de elétrons com $\sim 2.8 \times 10^9$ e $\sim 4.7 \times 10^9$ e⁻/nm². Portanto, enfatiza-se a necessidade de um grande cuidado na obtenção de resultados neste tipo de materiais para uma caracterização correta da estrutura.

Figura 32 - Seção transversal por MET em a) alta magnificação e b) seu correspondente padrão de difração SAED do filme $\text{Nb}_{0,50}\text{C}_{0,50}$ como recém depositado.

Figura 33 - Seção transversal por MET em a) alta magnificação e b) seu correspondente padrão de difração SAED do filme $\text{Nb}_{0.43}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.44}$ como recém depositado.

Figura 34 - Seção transversal por MET em a) alta magnificação e b) seu correspondente padrão de difração SAED do filme $\text{Nb}_{0.36}\text{Ni}_{0.240}\text{C}_{0.40}$ como recém depositado.

A seguir são apresentados resultados referentes ao estudo da estabilidade térmica dos revestimentos, em temperaturas próximas à temperatura de uso das ferramentas.

5.5 Comportamento térmico dos revestimentos

5.5.1 Recozimento em atmosfera controlada (95% Ar + 5% H₂)

Os revestimentos assim como depositados foram recozidos a 600°C e 800°C durante 2 h em atmosfera protetora de 95% Ar + 5% H₂.

A Figura 35a e b mostra os difratogramas dos revestimentos tanto na temperatura ambiente, como submetidos à tratamento de recozimento nas temperaturas de 600 °C e 800 °C. Após os recozimentos, pode-se observar que os picos de difração de todas as amostras se deslocaram para ângulos maiores e se tornaram mais finos., esse comportamento pode ser atribuído ao aumento no tamanho do grão com o aumento da temperatura de recozimento como mostrado na Figura 36. Outra hipótese para explicar esse deslocamento é o relaxamento das tensões residuais ou mesmo alguma difusão de C e Ni.

Figura 35 – a) Difratomogramas dos revestimentos de $\text{Nb}_{0.50}\text{C}_{0.50}$, $\text{Nb}_{0.43}\text{Ni}_{0.13}\text{C}_{0.44}$, e $\text{Nb}_{0.36}\text{Ni}_{0.24}\text{C}_{0.40}$ como recém depositados e recozidos a 600 e 800 °C e b) Difratomogramas entre os ângulos 50° e 52,5° para os revestimentos recozidos a 800 °C.

Figura 36 - Tamanho de grão dos revestimentos como recém depositados (RD) e recozidos a 600 °C (R 600 °C) e 800 °C (R 800 °C) determinados a partir do pico (111) e (200).

Além disso, com o aumento da temperatura foi observada a decomposição do NiC_x . A Figura 35b apresenta as difrações de raios X para os revestimentos de NbC

recozidos a 800 °C. Estes picos são atribuídos às fases Ni (ICDD 00-001-1258), Cr_{23}C_6 (ICDD 00-003-1176) e Cr_7C_3 (00-036-1482). No filme binário de $\text{Nb}_{0,50}\text{Co}_{0,50}$ recozido a 600°C não foram evidenciados grandes alterações microestruturais, onde somente foi encontrada a presença de um pico de Cr_7C_3 na faixa de 42° a 44 °. No entanto, os picos associados à fase Cr_7C_3 e Cr_{23}C_6 são claramente observados a 800°C. Para os revestimentos recozidos a 600°C, são evidenciados picos de Cr_7C_3 , também. Além disso, os revestimentos enriquecidos com níquel apresentam um comportamento similar ao filme binário. No entanto, após o recozimento a 800°C foi observada a formação de um pico novo entre os ângulos 50° a 52,5°, como apresentado nas Figura 35b, onde foram observados um aumento na intensidade do pico localizado na posição 51,6°, atribuído ao níquel. Contudo, mesmo tendo-se uma superposição do pico de níquel com os picos de carboneto de cromo e do substrato, o aumento na intensidade na posição 51,6° confirma a decomposição do NiC_x . Este comportamento no aumento na intensidade devido à decomposição da fase metaestável NiC_x já foi reportado por vários autores [70,85,92] e encontram-se de acordo com os relatados para sistemas Ti-C e W-C dopados com níquel [24,25,85,116].

Os sinais de carboneto de cromo detectados após o recozimento são explicados pelo gradiente de intercamada de Cr-C usado para fazer a transição entre a camada intermediária de Cr e o revestimento à base de Nb. Como mostrado na Figura 37, os padrões de SAED desta camada de gradiente revelaram que ela é amorfa na condição de como depositado, sendo esta a razão pela qual a mesma não é detectada pelo DRX. Com o recozimento, esta camada cristaliza como Cr_7C_3 e Cr_{23}C_6 .

Figura 37 - Imagem da seção transversal obtida por MET em baixo aumento e correspondente SAED da intercamada de adesão de Cr-C.

5.6 Propriedades mecânicas dos revestimentos como depositados e recozidos.

A Figura 38 apresenta os valores de dureza e do módulo de Young de revestimentos como recém depositados e recozidos a 600°C e 800°C. O filme de referência, NbC, tem uma dureza de 17 GPa e um módulo de Young de 280 GPa, valores que se encontram na faixa de dureza referidos na literatura para revestimentos de NbC depositados por *sputtering* [13,14]. À medida que o teor de Ni no filme NbC aumenta, a dureza dos revestimentos aumenta progressivamente, atingindo um valor máximo de 25 GPa para um teor de Ni de ~ 13 at.%. Em seguida, o aumento do teor de Ni nos revestimentos diminuiu progressivamente sua dureza, alcançando um valor similar ao do filme NbC de referência para um teor de Ni de 24 at.%. O aumento da dureza pode ser correlacionado com:

- i) A melhoria da compactação dos revestimentos como revelado pela análise de seção transversal e morfologia de superfície;
- ii) O refinamento da microestrutura como sugerido pela diminuição do tamanho de grão aparente nos resultados de difração de DRX e,
- iii) A precipitação da fase de NiC_x nos contornos de grão da fase Nb-C, que deve funcionar como bloqueador ao movimento de discordâncias, aumentando a dureza do revestimento.

Embora não tenham sido medidas, as tensões residuais nos revestimentos também podem desempenhar um papel no comportamento da dureza. Já a diminuição da dureza com a adição de Ni pode ser atribuída à perda de cristalinidade dos revestimentos, como sugerido por difração de raios X (ver Figura 20) e confirmado pela análise de TEM (ver Figura 32 a 34).

Como observado na Figura 38, o módulo de Young dos revestimentos segue a mesma tendência da dureza. Adicionalmente, nota-se que os tratamentos de recozimento levaram ao aumento dos valores de H e E em todos os revestimentos. Isso pode ser atribuído ao aumento da cristalinidade dos revestimentos.

Figura 38 - Dureza e modulo de Young dos revestimentos de Nb-C-Ni.

Na Figura 39, apresentam-se a razão H^3/E^{*2} relacionada com a resistência à deformação plástica dos revestimentos. O filme de referência do NbC mostra os valores mais baixos. O aumento do teor de Ni até 13 at. % aumenta progressivamente a relação H^3/E^{*2} , revelando a influência benéfica das adições Ni na tenacidade dos revestimentos. No entanto, o aumento do teor de Ni entre 13 at.% e 24 at.% leva a um decréscimo progressivo desse parâmetro, alcançando um valor similar ao do filme NbC de referência para a maior concentração de Ni. Os tratamentos térmicos deram origem à melhoria progressiva da razão H^3/E^{*2} , mostrando a sua influência benéfica na tenacidade dos revestimentos.

Figura 39 - Razão H^3/E^2 dos revestimentos como recém depositados e recozidos em função do teor de Ni.

5.7 Avaliação da tenacidade à fratura, K_{IC} , por indentação Vickers

A tenacidade é a capacidade de um material absorver energia durante a deformação até a fratura. Portanto, um método usualmente utilizado para avaliar corretamente a tenacidade de revestimentos finos devido às limitações de espessura, é o K_{IC} , determinado a partir do comprimento de trinca formada durante indentação do filme. Além disso, as relações H^3/E^{*2} e as cargas críticas L_{c1} e L_{c2} são métodos comumente, quantitativos e/ou qualitativos, usadas como apoio para analisar a tenacidade [119–121].

Nos revestimentos finos, a principal dificuldade em avaliar a tenacidade à fratura reside na seleção da carga a ser utilizada para a formação de trincas e na

medição precisa do comprimento da trinca [122]. No presente trabalho, nenhuma trinca foi detectada para cargas menores de 500 mN; no entanto, usando uma carga de 5 N, a maioria dos revestimentos foram destacados do substrato. Assim, a carga de 1 N foi selecionada como a carga padrão para realizar os testes de indentação Vickers. Por outro lado, nem sempre a formação das trincas se propagou simetricamente na superfície dos revestimentos, como mostrado na Figura 40. No cálculo do K_{Ic} foram utilizados os comprimentos máximos das trincas.

Figura 40 - Formação de trincas no filme de $Nb_{0.48}Ni_{0.05}C_{0.47}$ recozido a 800 °C

As Figura 41 e Figura 42 apresentam imagens por MEV das indentações Vickers com formação de trincas radiais observadas nos revestimentos de Nb-C-Ni após testes de indentação. Nos revestimentos como recém depositados não foram evidenciadas trincas circulares, confirmando que a carga de 1 N não conduziu à delaminação do revestimento, permitindo assim o cálculo do K_{Ic} para todos os revestimentos nesta condição. Excluindo os revestimentos de Nb-C-Ni com teores de

Ni entre 0 a 5 at. % recozido a 600°C, trincas radiais não foram observadas para os revestimentos de Nb-C-Ni com teores maiores a 5 at.% para cargas de 1 N. No entanto, com uma carga de 2 N, foram provocadas trincas circulares para o os revestimentos com teores de Ni entre 10 a 24 at. % recozido a 600°C. O que não permitiu o cálculo do K_{IC} para os revestimentos nestas condições. Além disso, todos os revestimentos de $Nb_xNi_yC_z$ recozidos a 800°C apresentaram trincas circulares, como mostrado na Figura 40 para o filme de $Nb_{0.48}Ni_{0.05}C_{0.47}$ recozido a 800°C.

Figura 41 - Formação de trincas no filme $Nb_{0.48}Ni_{0.05}C_{0.47}$ como recém depositado.

Figura 42 - Formação de trincas no filme $\text{Nb}_{0.48}\text{Ni}_{0.05}\text{C}_{0.47}$ recozido a 600 °C.

As Figura 43 apresenta a evolução do K_{IC} com o aumento do teor de níquel para os revestimentos de Nb-C-Ni. Nos revestimentos como recém depositados observa-se com a adição do níquel o aumento nos valores do K_{IC} . Este comportamento é coerente com as razões H^3/E^{*2} , onde se mostra a melhora na resistência elástica e na deformação dos revestimentos com o aumento no teor de níquel. O que pode ser explicado dada a tendência dos revestimentos de Nb-C-Ni a formar estruturas mais refinadas para teores elevados de níquel (> 13 at. %), como evidenciado nos resultados por DRX e MET apresentados nas Figura 20 e Figura 33.

Nos revestimentos de $\text{Nb}_x\text{Ni}_y\text{C}_z$ com teores de Ni entre 0 a 5 at. % recozido a 600°C, foi evidenciado um aumento na tenacidade, K_{IC} , quando comparado com os revestimentos como recém depositados. Este resultado é coerente com os resultados obtidos para H^3/E^{*2} . No entanto, para os revestimentos com teores de níquel acima de 5 at. % no estado como recozido a 600°C e para os revestimentos recozidos a 800°C, não foi possível determinar o valor de tenacidade K_{IC} , já que como descrito

anteriormente, não houve formação de trincas radiais para cargas de 1 N no caso dos revestimentos recozidos a 600°C. Além disso, para cargas superiores, houve formação de trincas circulares. No caso dos revestimentos recozidos a 800°C, houve formação de trincas circulares para a carga de 1 N, impossibilitando o cálculo do valor de K_{Ic} .

Figura 43 - Tenacidade à fratura, K_{Ic} , para revestimentos de Nb-C-Ni como recém depositados e recozidos a 600 °C e 800 °C.

O comprometimento da tenacidade deve-se à queda de dureza no substrato com os tratamentos de recozimento a 600°C ($49 \pm 1,5$ HRC) e 800°C ($31 \pm 0,80$ HRC), comparado com a dureza do substrato após o tratamento de têmpera e revenimento (58 HRC), apresentados na seção 5.1.2.2. A influência da dureza do substrato nas propriedades mecânicas dos revestimentos tinha sido estudada por Perry [123] (1983), que indica que para substratos macios, a formação de trincas ocorre para cargas menores, como mostrado na Figura 44.

Figura 44 - Carga crítica de formação de trinca num revestimento em função da dureza do substrato [123].

5.8 Análise por esclerometria linear instrumentada

O teste de esclerometria linear é um método para avaliar a coesão/adesão dos revestimentos ao substrato. Após observação por microscopia óptica, informações da carga crítica podem ser coletadas em relação à formação da primeira trinca no filme (Lc1) e a formação do primeiro destacamento na borda do filme (Lc2). Os revestimentos de carboneto de nióbio foram riscados usando um indentador tipo Rockwell C nos revestimentos como depositado e após tratamento de recozimento; os resultados correspondentes são apresentados na Figura 45.

Figura 45 - Cargas críticas Lc1 e Lc2 obtidas por esclerometria linear.

A título de exemplo, a Figura 46 mostra a morfologia das falhas Lc1 e Lc2 ocorridas no revestimento de $\text{Nb}_{0,50}\text{Co}_{0,50}$, com carga crescente até o valor máximo de 70N: (a) Na primeira fileira, observa-se as morfologias das falhas Lc1, do tipo coesiva, para as condições como recém depositada ($\text{Lc1} = 15 \text{ N}$), recozida a 600°C ($\text{Lc1} = 10 \text{ N}$) e recozida a 800°C ($\text{Lc1} = 13 \text{ N}$); (b) na segunda fileira, mostra-se as morfologias das falhas Lc2, do tipo adesiva, nas bordas da trilha, para as condições como recém depositada ($\text{Lc2} = 33 \text{ N}$), recozida a 600°C ($\text{Lc2} = 44 \text{ N}$) e recozida a 800°C ($\text{Lc2} = 25 \text{ N}$). A metodologia para definição das falhas coesivas e adesivas é a mesma adotada por Bull [124,125]

As Figura 46 a 48 apresentam as morfologias dos trilhas feitas pelo deslocamento do indentador nos revestimentos de $\text{Nb}_{0,50}\text{Co}_{0,50}$, $\text{Nb}_{0,43}\text{Ni}_{0,13}\text{Co}_{0,44}$ e $\text{Nb}_{0,36}\text{Ni}_{0,24}\text{Co}_{0,40}$ como depositado e recozidos termicamente. Observa-se com o aumento do teor de Ni na faixa de $0 < \text{at. \% Ni} < 13$ que o revestimento como recém depositado exibe um incremento nas cargas críticas Lc1 e Lc2. Para teores de níquel

acima de 13 at. %, as cargas críticas Lc1 e Lc2 têm uma queda progressiva. Este comportamento já era esperado uma vez que, foram observadas melhoras nas propriedades mecânicas (dureza e Modulo de Young), compactação e refinamento da microestrutura dos revestimentos através das análises por MEV (ver Figura 27) e MET (ver Figuras 32 a 34). Adicionalmente, foi observado que, a razão H^3/E^{*2} relacionada à deformação plástica suporta este comportamento, como foi apresentado e discutido na seção 5,6.

Após o recozimento térmico em 600°C, os revestimentos apresentam uma diminuição nos valores das cargas Lc1. No entanto, os valores de carga crítica Lc2 se mantem próximos ao da condição como recém depositado, como apresentado na Figura 45. Vale a pena destacar, que mesmo os valores Lc2 para as condições como recém depositado e recozidas a 600 °C terem apresentado valores próximos à condição como recém depositado, as falhas adesivas para as cargas críticas Lc2 foram mais catastróficas na amostra recozidas a 600 °C, sendo mais pronunciado para os revestimentos com adição de níquel, como observado nas Figuras 46 e 47. Por outro lado, após o recozimento isotérmico a 800°C, os revestimentos apresentaram uma baixa adesão, sendo destacado do substrato facilmente, apresentando cargas críticas Lc1 e Lc2 menores do que os revestimentos como recém depositados e recozidos a 600°C.

Quanto ao comportamento apresentado nos filmes após o recozimento térmico a 800°C, o fator determinante na adesão é a grande diferença entre as propriedades elastoplásticas dos revestimentos e substrato ($31 \pm 0,80$ HRC). Conforme descrito na seção 6.6, a queda na dureza do substrato compromete a adesão dos revestimentos ao substrato (ver Figura 44).

Figura 46 - Morfologia das trilhas feitas por esclerometria dos revestimentos de Nb_{0.38}Co_{0.62} depositados em aço AISI M2. LC₁ trinca semi-circular dentro da trilha e LC₂ trinca forma na borda da trilha.

Figura 47 - Morfologia das trilhas feitas por esclerometria dos revestimentos de $\text{Nb}_{0.32}\text{Ni}_{0.13}\text{C}_{0.54}$ depositados em aço AISI M2. LC1 trinca semicircular dentro da trilha e LC2 trinca forma na borda da trilha.

Figura 48 - Morfologia das trilhas feitas por esclerometria dos revestimentos de $\text{Nb}_{0.27}\text{Ni}_{0.24}\text{C}_{0.49}$ depositados em aço AISI M2. LC_1 trinca semicircular dentro da trilha e LC_2 trinca forma na borda da trilha.

5.9 Teste de adesão Rockwell-C

As observações por microscopia óptica das amostras examinadas por o ensaio de adesão Rockwell C produzem facilmente informações aplicáveis, especialmente para análises comparativas de revestimentos de carboneto de nióbio.

Os revestimentos de NbC como recém depositados exibiram uma excelente adesão, como mostrado nas Figura 49 a 51, apresentando falhas típicas que podem estar relacionadas à um índice de qualidade de resistência à adesão HF1 (trincas finas na área de indentação sem delaminação na proximidade da cratera). Nos revestimentos como recém depositados, as ligações interfaciais são tão fortes que mesmo na região de pile-up, onde o substrato sofre protrusão, não há nenhum indicio de delaminação.

Figura 49 - Indentação Rockwell C no filme Nb_{0.50}C_{0.50} como recém depositado.

Figura 50 - Indentação Rockwell C no filme $\text{Nb}_{0.43}\text{Ni}_{0.13}\text{C}_{0.44}$ como recém depositado.

Figura 51 - Indentação Rockwell C no filme $\text{Nb}_{0.36}\text{Ni}_{0.24}\text{C}_{0.40}$ como recém depositado.

As Figura 52 a 54 apresentam os revestimentos de NbC recozidos a 600°C, apresentado falhas típicas com índice de qualidade de resistência à adesão HF2, como foi evidenciado para os revestimentos como recém depositados.

Figura 52 - Indentação Rockwell C no filme $\text{Nb}_{0.50}\text{C}_{0.50}$ recozido a 600 °C.

Figura 53 - Indentação Rockwell C no filme $\text{Nb}_{0.43}\text{Ni}_{0.13}\text{C}_{0.44}$ recozido a 600 °C.

Figura 54 - Indentação Rockwell C no filme $\text{Nb}_{0.36}\text{Ni}_{0.24}\text{C}_{0.40}$ recozido a 600 °C.

As Figura 55 a 57 mostram os revestimentos de carboneto de nióbio recozidos a 800°C. Excluindo o filme de $\text{Nb}_{0.50}\text{C}_{0.50}$ recozido a 800°C, que apresentou um índice de qualidade de resistência à adesão HF2, todos os revestimentos enriquecidos em Ni e recozidos em 800°C apresentaram falhas típicas relacionadas a um índice de qualidade de resistência à adesão HF3, como mostrado nas Figura 56 e Figura 57. Isso indica uma adesão baixa, apresentando um número notável de microtrincas radiais e delaminação circular causada por trincas laterais.

Figura 55 - Indentação Rockwell C no filme $\text{Nb}_{0.50}\text{Co}_{0.50}$ recozido a 800 °C.

Figura 56 - Indentação Rockwell C no filme $\text{Nb}_{0.43}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.44}$ recozido a 800 °C.

Figura 57 - Indentação Rockwell C no filme $\text{Nb}_{0.36}\text{Ni}_{0.24}\text{Co}_{0.40}$ recozido a 800 °C.

Concluindo, temos que os revestimentos testados após o recozimento apresentaram maior grau de dano, o que pode ser facilmente explicado pelo amolecimento do substrato que, para a mesma carga aplicada, dá origem a uma maior deformação plástica (veja as dimensões maiores das marcas 600°C e particularmente para os tratamentos a 800°C). Sabe-se que o substrato AISI M2 é estável termicamente até 550°C, diminuindo a dureza para um recozimento de temperatura mais elevado. Portanto, a 600°C, algumas trincas são observadas na vizinhança da área circundante das crateras, paralelas à indentação, embora nenhum sinal de desprendimento do revestimento seja observado. Estas marcas são típicas de uma falha de HF2, indicando que os revestimentos ainda têm uma boa adesão ao substrato.

Após o tratamento de recozimento a 800°C, resultados inesperados foram obtidos, onde diferentes tipos de falhas ocorreram. O filme $\text{Nb}_{0.50}\text{Co}_{0.50}$ apresentou o melhor comportamento, apresentando trincas perpendiculares à cratera, indicando um

modo de falha HF2, apesar da menor ter a menor razão H^3/E^2 . Por outro lado, os revestimentos enriquecidos em Ni exibiram uma grande quantidade de trincas, incluindo trincas circulares em torno da área de indentação, que são o primeiro sinal de baixa adesão (falha HF3). Este comportamento é contraditório com os resultados obtidos nas propriedades mecânicas (H^3/E^2), que mostrou para os revestimentos com maior razão H^3/E^2 (revestimentos recozidos a 800°C) apresentaram o pior comportamento no teste de indentação Rockwell. Isso pode ser explicado pelo amolecimento e perda de suporte mecânico do substrato, tratado termicamente a 800 °C.

5.9.1 Oxidação com aquecimento contínuo e isotérmico em ar sintético industrial (20% oxigênio e nitrogênio como quantidade complementar).

Com o intuito de entender o comportamento de oxidação dos revestimentos de NbC em uma faixa de temperatura maior e o comportamento do ganho de massa devido à absorção de oxigênio durante a oxidação, foram realizadas análises Termogravimétricas (TG) em ar sintético industrial com aumento contínuo da temperatura (desde a temperatura ambiente “TA” até 1200 °C, com uma taxa de aquecimento de 20 °C/min). A Figura 58 apresenta as curvas TG para os revestimentos $\text{Nb}_{0,50}\text{C}_{0,50}$, $\text{Nb}_{0,48}\text{Ni}_{0,05}\text{C}_{0,47}$ e $\text{Nb}_{0,43}\text{Ni}_{0,13}\text{C}_{0,44}$, onde dependendo do teor de níquel, são observados diferentes comportamentos de oxidação. A temperatura de início da oxidação para o filme de $\text{Nb}_{0,50}\text{C}_{0,50}$ é de 380 °C. Esta temperatura é próxima da descrita no trabalho de Shi et al. [15], em 2005, de 350°C para o carboneto de nióbio. Um pequeno ganho de massa foi observado para o filme de $\text{Nb}_{0,50}\text{C}_{0,50}$ na faixa de temperatura de 380°C a 580°C. Em temperaturas acima de 580°C, o ganho de massa tem um aumento rápido e atinge um valor de ~ 0,65 mg/cm² para uma temperatura de 630°C, indicando que o filme de $\text{Nb}_{0,50}\text{C}_{0,50}$ se encontra quase totalmente oxidado. O ganho em massa permanece quase constante entre 630°C e 850°C. Adicionalmente, para temperaturas acima de 850°C, observou-se um pequeno ganho de massa até atingir um valor máximo de 0,8 mg/cm², o que sugere que o filme foi completamente oxidado.

Figura 58 - Análise termogravimétrica da taxa de oxidação dos revestimentos de Nb-C-Ni como recém depositados em substrato Al_2O_3 , foi usada um a rampa de aquecimento linear (TA até 1200 °C a 20 °C/min).

Nos revestimentos de NbC com adições de Ni, o início da oxidação se deslocou para temperaturas próximas de 480°C, o que corresponde a 100°C a mais em comparação com os revestimentos de $\text{Nb}_{0,50}\text{C}_{0,50}$ sem adição de Ni (380°C). Este tipo de efeito foi mostrado por Louro et al. [25], em 1999, onde a adição de Ni tem um efeito benéfico na resistência à oxidação de revestimentos finos de carboneto de tungstênio. O filme de $\text{Nb}_{0,48}\text{Ni}_{0,05}\text{C}_{0,47}$ apresentou um comportamento de oxidação análogo ao do filme $\text{Nb}_{0,50}\text{C}_{0,50}$ com uma ligeira redução no ganho de massa. A adição de 5 at. % Ni deslocou o estágio de oxidação acelerada para uma temperatura mais alta, passando de 600°C para 650°C. Finalmente, o filme de $\text{Nb}_{0,43}\text{Ni}_{0,13}\text{C}_{0,44}$ apresenta um comportamento de oxidação composto por cinco etapas, como mostrado na Figura 58:

- (i) A primeira etapa de oxidação tem início entre a temperatura de oxidação inicial 480°C e 600°C. Observa-se um ganho de massa lento;

- (ii) A segunda etapa ocorre na faixa de temperaturas de 600°C a 650°C. Caracteriza-se por um aumento de massa abrupto e atinge um valor de ganho de massa de 0,30 mg/cm²;
- (iii) Na terceira etapa, pode-se observar que ocorreu um pequeno ganho de massa que obedece a uma evolução parabólica em função da temperatura dentro de uma faixa de temperaturas de 650°C a 720°C, provavelmente devido à formação de uma camada de óxido protetora (ainda não identificada);
- (iv) Na quarta etapa, o grau de ganho de massa devido à oxidação aumenta acentuadamente, ocorrendo estabilização em 770°C, com um subsequente aumento de massa até um valor de 0,70 mg/cm² e;
- (v) Na quinta etapa, foi observado para temperaturas acima de 770°C um pequeno incremento no ganho de massa, atingindo um valor máximo de 0,74 mg/cm² e indicando que o filme se encontra completamente oxidado.

Análises isotérmicas de termogravimetria por 2h foram realizadas visando avaliar a evolução do ganho de massa com o tempo para diferentes temperaturas, como mostrado na Figura 59. Os revestimentos foram avaliados em temperaturas de 450°C, 500°C, 540°C e 600°C por 2h. O filme $\text{Nb}_{0,50}\text{C}_{0,50}$ foi testado em 450°C e 500°C, apresentando um ganho de massa durante a oxidação de forma aproximadamente linear durante as 2 horas, sugerindo que não houve formação da camada protetora contra a oxidação durante o teste. Com o aumento do teor de níquel observou-se uma melhoria na resistência à oxidação nos revestimentos de NbC. O revestimento com 13% de níquel apresentou ganhos de massa com crescimento parabólico em função do tempo, como mostrado na Figura 59, indicando a formação da camada de óxido protetor. No teste de oxidação isotérmica feito em uma temperatura de 500°C, o filme de $\text{Nb}_{0,50}\text{C}_{0,50}$ apresentou um ganho de massa maior em comparação aos revestimentos enriquecidos em níquel. Os revestimentos com adição de níquel apresentaram uma resistência à oxidação duas vezes maior que o filme sem níquel tratado a 500°C. No caso dos testes de oxidação isotérmicos a temperaturas de 540°C e 600°C, o filme de $\text{Nb}_{0,43}\text{Ni}_{0,13}\text{C}_{0,44}$ que possui maior teor de níquel apresentou uma melhor resistência à oxidação quando comparado com $\text{Nb}_{0,48}\text{Ni}_{0,05}\text{C}_{0,47}$ com menor teor de níquel. Nota-se na Figura 59 que o ganho de massa do filme $\text{Nb}_{0,48}\text{Ni}_{0,05}\text{C}_{0,47}$ a 540°C é maior quando comparado com o filme de $\text{Nb}_{0,43}\text{Ni}_{0,13}\text{C}_{0,44}$ testado a 540°C e 600°C, possuindo um ganho em massa de 1,8 e 1,3 vezes maior, respectivamente. Os resultados alcançados deixam claro como a adição de níquel tem um impacto benéfico na resistência à oxidação de revestimentos de NbC.

Figura 59 - Curvas isotérmicas de termogravimetria dos revestimentos de NbC e $Nb_xNi_yC_z$ como recém depositados usando como substrato FeCrAl.

A fim de compreender o comportamento de oxidação, análises de DRX foram realizadas nos revestimentos oxidados isotermicamente, como apresentado na Figura 60. Os revestimentos de $Nb_{0,50}C_{0,50}$ e $Nb_{0,43}Ni_{0,13}C_{0,44}$ a 450°C e 500°C apresentaram ganhos de massa baixos, respectivamente, como observado na Figura 59. Sendo detectados picos de oxidação baixos através da técnica de DRX. Nas Figura 61 e Figura 62, os resultados das análises da morfologia na seção transversal, junto com as linhas de composição química elementares por EDS, revelaram a formação de uma camada muito fina e espessa de Nb-O para o filme de $Nb_{0,50}C_{0,50}$ e, um compósito de Nb-O e Ni-O para o filme de $Nb_{0,43}Ni_{0,13}C_{0,44}$ na superfície superior quando exposto a 450°C e 500°C, respectivamente. Embora a análise da seção transversal indique a presença de uma fina camada de óxido a 450°C e 500°C, a falta de picos de difração

de raios X relacionados às fases do óxido pode ser explicado pela pequena espessura da camada ou pelo seu caráter amorfo.

Figura 60 - Padrões de DRX dos revestimentos de Nb-C-Ni analisados isotermicamente por termogravimetria. Nb_2O_5 (ICDD 00-007-0061), NbO_2 (ICDD 00-009-02-35), NiO (ICDD 00-002-12-16), NiO_2 (ICDD 01-085-1977) e $(\text{NiNb}_2\text{O}_6)_{0.6667}$ (ICDD 01-076-2355).

Para o filme $\text{Nb}_{0,50}\text{C}_{0,50}$, o óxido formado na superfície exibiu uma característica porosa (ver Figura 61b)), não atuando como barreira de difusão dos átomos, permitindo uma evolução de ganho de massa linear em função do tempo, como evidenciado na Figura 59. Esses resultados corroboram o trabalho de Shimada e Inagaki [36], que relataram resultados semelhantes para revestimentos de NbC. Segundo eles, a oxidação dos revestimentos de NbC é controlada pela difusão do Oxigênio através da fase Nb_2O_5 formada no topo do filme, sendo protetora em baixas temperaturas, ou seja, quando a cinética de difusão dos átomos é baixa.

Figura 61 - Morfologia e composição química EDS em linha da seção transversal do filme $\text{Nb}_{0.50}\text{C}_{0.50}$ recozido: a) a 450 °C 2 h e b) a 500 °C 2 h.

Em todos os outros casos, o óxido predominante é o Nb_2O_5 . Em boa concordância com os valores máximos do ganho de peso alcançado após 2 horas de teste, todas as amostras apresentaram picos de difração pertencentes à fase de NbC. Apenas no caso do revestimento de $\text{Nb}_{0.48}\text{Ni}_{0.05}\text{C}_{0.47}$, após recozimento a 540°C,

não foram detectados picos associados à fase de NbC confirmando a oxidação completa do revestimento, como sugerido na Figura 59.

Complementarmente, além da fase Nb₂O₅, outros picos de óxido também foram detectados, embora sua baixa intensidade não permita indexá-los inequivocamente a um óxido específico. Na Figura 60, as posições dos picos relacionadas aos possíveis óxidos padrão são apresentadas. Não está claro a qual deles os picos podem ser atribuídos, exceto aqueles localizados em ~ 26,5°, que está em boa concordância com a fase mista (NiNb₂O₆)_{0.6667}.

Como escrito acima, o revestimento Nb_{0,50}Co_{0,50} oxida formando um óxido não protetor, o Nb₂O₅. A oxidação é linear e sua taxa é determinada pelas reações de oxidação/redução. No entanto, a presença de Ni permite a formação de outras fases de óxido além do Nb₂O₅. Portanto, pode-se esperar que mais de uma camada de óxido esteja se formando, sendo o processo de oxidação determinado pelas reações de oxidação/redução ou pela difusão dos íons através das camadas de óxidos contendo Ni, permitindo que o controle do processo seja liderado pela camada de óxidos com menor taxa. A barreira de difusão de íons imposta pelo óxido à base de Ni vai depender da espessura da camada. Para uma determinada temperatura, esta camada não impede a difusão dos íons, que podem ser consumidos em qualquer uma das reações de oxidação ou redução, a menos que atinja uma espessura específica. Após atingir a espessura crítica, o processo de oxidação será controlado pela espessura dessa camada, ou seja, ocorre um comportamento parabólico. A espessura crítica será um compromisso entre as taxas de cada um dos dois mecanismos de oxidação propostos e, então, dependerá da temperatura, uma vez que tanto as reações quanto os coeficientes de difusão variam com esse parâmetro. No revestimento Nb_{0,48}Ni_{0,05}Co_{0,47}, o teor de Ni adicionado não é suficiente

para formar uma camada de óxido à base de Ni com espessura suficiente que possa controlar o processo de oxidação. Portanto, a taxa de oxidação é determinada pelas taxas de reação de oxidação/redução.

Em relação ao filme com maior teor de Ni, foi observado que é necessário consumir uma massa específica do revestimento para obter uma espessura de camada de óxido à base de Ni acima do valor crítico. Esta camada de óxido protetora à base de Ni é identificada como $(\text{NiNb}_2\text{O}_6)_{0,6667}$, como apresentado na Figura 60. Nas temperaturas de 540°C a 600°C foram observados aumentos na intensidade do pico dos difratogramas para a fase $(\text{NiNb}_2\text{O}_6)_{0,6667}$, o que está de acordo com o aumento de massa do revestimento consumido até que o comportamento parabólico seja alcançado (maior espessura da camada protetora de óxido à base de Ni).

A Figura 62 e a Figura 63 apresentam a morfologia da seção transversal de revestimentos ricos em Ni mostrando a formação de uma bicamada composta por duas estruturas. Objetivando o entendimento destas camadas, foram realizados perfis em linha por EDS das composições químicas elementares. Os resultados revelaram a presença de uma camada rica em Ni-O no topo e embaixo uma mistura de óxidos Nb-Ni-O. Sabe-se que a camada de Ni-O funciona como uma barreira difusiva para os íons para dentro e para fora, melhorando a resistência à oxidação dos revestimentos [126]. Portanto, embora uma camada de Ni-O seja formada em ambos revestimentos ricos em Ni, o filme com maior quantidade de Ni formara uma camada protetora de Ni-O maior fazendo que apresente um melhor desempenho contra a oxidação quanto maior a concentração de Ni. Este efeito é claramente amplificado a 540°C, onde podemos observar uma oxidação parcial do filme com maior teor de Ni ($\text{Nb}_{0,43}\text{Ni}_{0,13}\text{Co}_{0,44}$) e a oxidação total do filme com baixa concentração de Ni $\text{Nb}_{0,48}\text{Ni}_{0,05}\text{Co}_{0,47}$, como apresentado na Figura 63.

Figura 62 - Morfologia e composição química EDS em linha da seção transversal dos revestimentos a) $\text{Nb}_{0.48}\text{Ni}_{0.05}\text{C}_{0.47}$ recozido a 500 °C 2 h, b) $\text{Nb}_{0.43}\text{Ni}_{0.13}\text{C}_{0.44}$ recozido a 500 °C 2 h.

Figura 63 - Morfologia e composição química EDS em linha da seção transversal do filme a) $\text{Nb}_{0.48}\text{Ni}_{0.05}\text{C}_{0.47}$ recozido a 540 °C 2 h, b) $\text{Nb}_{0.43}\text{Ni}_{0.13}\text{C}_{0.44}$ recozido a 540 °C 2 h.

Na análise por difração de raios X no filme $\text{Nb}_{0.43}\text{Ni}_{0.13}\text{C}_{0.44}$ oxidado a 500°C não foram detectadas fases de óxido, o que sugere que o mesmo possui caráter amorfo ou muito fino. No entanto, a 540°C, diferentes tipos de óxidos de Ni e Nb podem ser indexados, como observado na Figura 60. Nessa temperatura, o comportamento parabólico do filme $\text{Nb}_{0.43}\text{Ni}_{0.13}\text{C}_{0.44}$ mudou para duas etapas:

- i) Ganho de massa linear aumentando rapidamente,
- ii) Um segundo estágio, onde é observada uma evolução parabólica do ganho de massa (ver Figura 59).

Esse comportamento também é observado para os revestimentos testados a 600°C, onde óxidos semelhantes são formados. A região linear da curva isotérmica pode ser atribuída ao aumento da cinética de difusão de íons com a temperatura. Nesta etapa, o Nb e Ni começam a oxidar, até o momento em que uma camada de Ni-O começa a se formar na superfície. Após um tempo crítico, uma camada protetora de Ni-O começa a se formar no topo, retardando a cinética de difusão dos íons, promovendo uma barreira efetiva à difusão dos íons, o que conseqüentemente leva a uma evolução parabólica da curva de ganho de massa em função do tempo. Adicionalmente, o aumento da espessura da camada interna de óxido também contribui para a evolução parabólica, uma vez que também retarda a cinética de oxidação dos íons.

Concluindo, esta é a razão pela qual o comportamento parabólico é alcançado em diferentes tempos de oxidação a diferentes temperaturas. Portanto, a melhor resistência à oxidação do revestimento rico em Ni comparado ao revestimento de NbC pode ser explicada pela formação das fases Ni-O e Ni-Nb-O durante o processo de oxidação.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Atualmente, os revestimentos de nitreto de titânio (TiN) e suas variações TiAlN, TiN/Ti(CN) , TiSiN, etc, dominam o mercado de revestimentos para a proteção de ferramentas de cortes. No entanto, sabendo que o Brasil é responsável pela produção de 80% do nióbio no mundo, este trabalho propõe o uso do nióbio no desenvolvimento de revestimentos nanoestruturados de NbC como uma futura opção para proteção de ferramentas de cortes. Os resultados mostraram que, os revestimentos de $Nb_xNi_yC_z$ atingiram durezas máximas de 25 GPa na condição como recém depositado e, através de tratamentos térmicos controlados esta dureza pode ser melhorada chegando em valores de 32 GPa; isto mostra que através da escolha certa de parâmetros de deposição, adição de metais de transição e através de tratamentos térmicos controlados é possível atingir propriedades mecânicas próximas ou superiores às dos revestimentos de TiN (30GPa). Adicionalmente, os revestimentos de carboneto de nióbio enriquecidos em níquel mostraram resultados promissores de resistência à oxidação, exibindo temperatura de início de oxidação de 480 °C, próxima à dos revestimentos de TiN (500 °C). A adesão dos filmes apresentou resultados promissores com modo de falha HF1 e cargas críticas médias $Lc1 \approx 15$ N e $Lc2 \approx 40$ N para a condição como recém depositados. Deste modo, os resultados evidenciam que, filmes finos à base de carboneto de nióbio podem ser aplicados em ferramentas de corte, já que exibem propriedades mecânicas e resistência à oxidação próximas às do TiN, material comumente aplicado em ferramentas de corte. Complementarmente, melhoras nas propriedades mecânicas, aderência e resistência à oxidação poderão ser atingidas avaliando diferentes gradientes de intercamadas funcionais, teores maiores de níquel e/ou o uso de outros metais de transição.

7 CONCLUSÕES

De acordo com os resultados apresentados, as conclusões deste trabalho, podem ser sumarizadas em:

- Os revestimentos de NbC depositados por PVD DC *magnetron sputtering* mostraram boa aderência aos substratos com dureza máxima na condição como recém depositado de 25 GPa, semelhante à obtida para revestimentos PVD de TiN.
- Análise da seção transversal dos revestimentos mostraram que a microestrutura colunar observada para revestimentos com baixos teores de níquel é gradualmente substituída por uma microestrutura mais densa e compacta. Adicionalmente, nota-se com o aumento na compactação dos revestimentos uma diminuição no tamanho dos aglomerados tipo couve-flor observados no topo da superfície.
- Os resultados por MET e DRX indicaram que a adição de Ni na estrutura dos revestimentos de NbC promove a formação de estruturas nanocompósitas, possivelmente compostos de nanocristalitos de NbC e NiC_x.
- A introdução do Níquel aos revestimentos de NbC produziu um intenso refinamento da microestrutura colunar da fase NbC. O tamanho de grão no revestimento Nb_{0,43}Ni_{0,13}C_{0,44} atingiu 8.5 nm e o tamanho de grão observado no revestimento Nb_{0,34}Ni_{0,24}C_{0,36} foi de cerca de 2.5 nm, atingindo uma estrutura quase amorfa.
- Os revestimentos enriquecidos em Ni, na condição depositada, mostraram uma boa adesão ao substrato, medida no ensaio Rockwell C, com um modo de falha HF1 para todos os revestimentos, indicando que a deposição do gradiente Cr, CrC e do gradiente CrC / NbC foi efetiva evitando falhas adesiva.

- Os resultados obtidos pelas técnicas de XPS e Raman indicaram que com a adição do níquel o carbono presente nos revestimentos se liga aos átomos de Ni, sugerindo a formação de uma fase rica em Ni (NiC_x).
- A dureza e módulo de Young nos revestimentos como recém depositados aumentaram de 17 para 25 GPa para teores de Ni de 0 para 13 at. %, este aumento é atribuído ao refinamento da microestrutura e à presença de um maior número de contornos de grãos. O aumento do teor de Ni acima de 13 at. % induziu uma diminuição progressiva da dureza devido à perda de cristalinidade dos revestimentos.
- Os precipitados de NiC_x se decompõem durante os tratamentos de recozimento a 600 e 800 °C por 2 h, em uma atmosfera de 95% Ar + 5% H_2 para Ni metálico e carbono. No entanto, estes tratamentos de recozimento levaram a um aumento nos valores de dureza e módulo de Young para todos os revestimentos. Isso pode ser atribuído ao aumento da cristalinidade dos revestimentos. Os revestimentos recozidos a 800 °C exibiram os maiores valores de H e E.
- A adição de Ni aumentou a resistência à oxidação sobre o revestimento puro de NbC, de 380 °C para 480 °C. Para teores de Ni de 5 at. % ocorreu uma diminuição na taxa de oxidação, embora a cinética de crescimento da camada de óxido não tenha sido parabólica, indicando que não houve formação de uma camada protetora. Por outro lado, a camada de óxido formada no revestimento $\text{Nb}_{0,43}\text{Ni}_{0,13}\text{C}_{0,44}$ seguiu uma lei parabólica, indicando a formação de uma camada de óxido protetora. Estes resultados tornam clara a melhoria benéfica da adição de Ni na resistência à oxidação de revestimentos de NbC.

8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliação do desempenho dos revestimentos $\text{Nb}_x\text{Ni}_y\text{C}$ em alta temperatura, em processos de usinagem rápida.
- Determinar as taxas de desgaste abrasivo e por deslizamento dos revestimentos em aços ferramentas e aços para componentes automotivos.
- Otimização de intercamadas de adesão Cr-CrC- CrC/NbC e Ti-TiC-TiC/NbC para revestimentos $\text{Nb}_x\text{Ni}_y\text{C}_z$ depositados sobre aços em aplicações industriais relacionando com as propriedades mecânicas e as razões H/E e H^3/E^2 .
- Desenvolvimento de filmes NbNiC contendo outros metais de transição, para melhoria de propriedades tribológicas, de resistência à oxidação e de estabilidade térmica.

9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] W. Lengauer, Transition Metal Carbides, Nitrides, and Carbonitrides, in: *Handb. Ceram. Hard Mater.*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany, n.d.: pp. 202–252. doi:10.1002/9783527618217.ch7.
- [2] G.J. Wolfe, C.J. Petrosky, D.T. Quinto, The role of hard coatings in carbide milling tools, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* 4 (1986) 2747–2754. doi:10.1116/1.573673.
- [3] A. Inspektor, P.A. Salvador, Architecture of PVD coatings for metalcutting applications: A review, *Surf. Coatings Technol.* 257 (2014) 138–153. doi:10.1016/j.surfcoat.2014.08.068.
- [4] F. Fernandes, M. Danek, T. Polcar, A. Cavaleiro, Tribological and cutting performance of TiAlCrN films with different Cr contents deposited with multilayered structure, *Tribol. Int.* 119 (2018) 345–353. doi:10.1016/j.triboint.2017.11.008.
- [5] W. Münz, Titanium aluminum nitride films: A new alternative to TiN coatings, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* 4 (1986) 2717–2725. doi:10.1116/1.573713.
- [6] O. Knotek, W.D. Münz, T. Leyendecker, Industrial deposition of binary, ternary, and quaternary nitrides of titanium, zirconium, and aluminum, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* 5 (1987) 2173–2179. doi:10.1116/1.574948.
- [7] J. Deng, F. Wu, Y. Lian, Y. Xing, S. Li, Erosion wear of CrN, TiN, CrAlN, and TiAlN PVD nitride coatings, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 35 (2012) 10–16. doi:10.1016/J.IJRMHM.2012.03.002.
- [8] A. Inspektor, P.A. Salvador, Architecture of PVD coatings for metalcutting applications: A review, *Surf. Coatings Technol.* 257 (2014) 138–153. doi:10.1016/j.surfcoat.2014.08.068.
- [9] F. Fernandes, A. Loureiro, T. Polcar, A. Cavaleiro, The effect of increasing v content on the structure, mechanical properties and oxidation resistance of Ti-Si-V-N films deposited by DC reactive magnetron sputtering, *Appl. Surf. Sci.* 289 (2014) 114–123. doi:10.1016/j.apsusc.2013.10.117.
- [10] F. Fernandes, T. Polcar, A. Cavaleiro, Tribological properties of self-lubricating TiSiVN coatings at room temperature, *Surf. Coatings Technol.* 267 (2015) 8–14.

- doi:10.1016/j.surfcoat.2014.10.016.
- [11] P.H. Mayrhofer, Thermal Stability and Self- Arrangement of Nanocrystalline Hard Coatings, Nanostructured Thin Film. Nanodispersion Strengthened Coatings. (2004) 1–12. doi:10.1007/1-4020-2222-0_6.
 - [12] A. Bendavid, P.J. Martin, T.J. Kinder, E.W. Preston, The deposition of NbN and NbC thin films by filtered vacuum cathodic arc deposition, Surf. Coatings Technol. 163–164 (2003) 347–352. doi:10.1016/S0257-8972(02)00623-0.
 - [13] R.A. Mesquita, C.A. Schuh, Tool steel coatings based on niobium carbide and carbonitride compounds, Surf. Coatings Technol. 207 (2012) 472–479. doi:10.1016/j.surfcoat.2012.07.052.
 - [14] K. Zhang, M. Wen, G. Cheng, X. Li, Q.N. Meng, J.S. Lian, W.T. Zheng, Reactive magnetron sputtering deposition and characterization of niobium carbide films, Vacuum. 99 (2014) 233–241. doi:10.1016/j.vacuum.2013.06.012.
 - [15] L. Shi, Y. Gu, L. Chen, Z. Yang, J. Ma, Y. Qian, Synthesis and oxidation behavior of nanocrystalline niobium carbide, Solid State Ionics. 176 (2005) 841–843. doi:10.1016/j.ssi.2004.11.003.
 - [16] J. Ma, M. Wu, Y. Du, S. Chen, W. Jin, L. Fu, Q. Yang, A. Wen, Formation of nanocrystalline niobium carbide (NbC) with a convenient route at low temperature, J. Alloys Compd. 475 (2009) 415–417. doi:10.1016/j.jallcom.2008.07.039.
 - [17] K. Zhang, M. Wen, Q.N. Meng, C.Q. Hu, X. Li, C. Liu, W.T. Zheng, Effects of substrate bias voltage on the microstructure, mechanical properties and tribological behavior of reactive sputtered niobium carbide films, Surf. Coatings Technol. 212 (2012) 185–191. doi:10.1016/j.surfcoat.2012.09.046.
 - [18] U. Sen, Wear properties of niobium carbide coatings performed by pack method on AISI 1040 steel, Thin Solid Films. 483 (2005) 152–157. doi:10.1016/j.tsf.2005.01.008.
 - [19] A. Bendavid, P.. Martin, T.. Kinder, E.. Preston, The deposition of NbN and NbC thin films by filtered vacuum cathodic arc deposition, Surf. Coatings Technol. 163–164 (2003) 347–352. doi:10.1016/S0257-8972(02)00623-0.
 - [20] T. Arai, H. Fujita, Y. Sugimoto, Y. Ohta, Diffusion carbide coatings formed in molten borax systems, J. Mater. Eng. 9 (1987) 183–189. doi:10.1007/BF02833709.
 - [21] C.N. Zoita, L. Braic, A. Kiss, M. Braic, Characterization of NbC coatings

- deposited by magnetron sputtering method, *Surf. Coatings Technol.* 204 (2010) 2002–2005. doi:10.1016/j.surfcoat.2009.08.050.
- [22] N. Nedfors, O. Tengstrand, E. Lewin, A. Furlan, P. Eklund, L. Hultman, U. Jansson, Structural, mechanical and electrical-contact properties of nanocrystalline-NbC/amorphous-C coatings deposited by magnetron sputtering, *Surf. Coat. Technol.* 206 (2011) 354–359. doi:10.1016/j.surfcoat.2011.07.021.
- [23] U. Jansson, E. Lewin, M. Rålander, O. Eriksson, B. André, U. Wiklund, Design of carbide-based nanocomposite thin films by selective alloying, *Surf. Coatings Technol.* 206 (2011) 583–590. doi:10.1016/j.surfcoat.2010.06.017.
- [24] U. Jansson, E. Lewin, Sputter deposition of transition-metal carbide films - A critical review from a chemical perspective, *Thin Solid Films.* 536 (2013) 1–24. doi:10.1016/j.tsf.2013.02.019.
- [25] C. Louro, A. Cavaleiro, The role of nickel in the oxidation resistance of tungsten-based alloys, *Surf. Coatings Technol.* 119 (1999) 121–127. doi:10.1016/S0257-8972(99)00202-9.
- [26] N. Zhao, Y. Xu, Y. Fu, Mechanical properties of one-step in situ synthesized NbC-Fe composite coating, *Surf. Coatings Technol.* 309 (2016) 1105–1110. doi:10.1016/j.surfcoat.2016.08.075.
- [27] H. Kimura, Y. Sasuki, The Phase Diagram of the Niobium-Carbon System, *Trans. J. I. M.* 2 (1961) 98–104. doi:10.2320/matertrans1960.2.98.
- [28] H. Kimura, Y. Sasuki, The Phase Diagram of the Niobium-Carbon System, *Trans. J. I. M.* 2 (1961) 98–104. doi:10.2320/matertrans1960.2.98.
- [29] W. Lengauer, A. Eder, W. Lengauer, A. Eder, Carbides: Transition Metal Solid-State Chemistry Based in part on the article Carbides: Transition Metal Solid State Chemistry by Peter Ettmayer & Walter Lengauer which appeared in the *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, First Edition ., in: R. Bruce King (Ed.), *Encycl. Inorg. Chem.*, 2nd ed., John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 2006. doi:10.1002/0470862106.ia034.
- [30] W. Lengauer, A. Eder, W. Lengauer, A. Eder, Carbides: Transition Metal Solid-State Chemistry Based in part on the article Carbides: Transition Metal Solid State Chemistry by Peter Ettmayer & Walter Lengauer which appeared in the *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, First Edition ., in: R. Bruce King (Ed.), *Encycl. Inorg. Chem.*, 2nd ed., John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 2006. doi:10.1002/0470862106.ia034.

- [31] S.V. Meschel, O.J. Kleppa, Standard enthalpies of formation of some 3d transition metal carbides by high temperature reaction calorimetry, *J. Alloys Compd.* 257 (1997) 227–233. doi:10.1016/S0925-8388(97)00023-6.
- [32] S.V. Meschel, O.J. Kleppa, Standard enthalpies of formation of some 3d transition metal carbides by high temperature reaction calorimetry, *J. Alloys Compd.* 257 (1997) 227–233. doi:10.1016/S0925-8388(97)00023-6.
- [33] B. Trindade, A. Cavaleiro, M.T. Vieira, The Influence of the Addition of a Third Element on the Structure and Mechanical Properties of Transition-Metal-Based Nanostructured Hard Films: Part II—Carbides, in: *Nanostructured Coatings*, Springer, New York, NY, 2006: pp. 315–346. doi:10.1007/978-0-387-48756-4_8.
- [34] D. Turnbull, Metastable structures in metallurgy, *Metall. Trans. B.* 12 (1981) 217–230. doi:10.1007/BF02654454.
- [35] A. Matthews, *Advanced surface coatings: a handbook of surface engineering*, Springer Netherlands, 1991. <http://www.springer.com/br/book/9789401053525> (accessed February 3, 2018).
- [36] P. Sigmund, Theory of sputtering. I. Sputtering yield of amorphous and polycrystalline targets, *Phys. Rev.* 184 (1969) 383–416. doi:10.1103/PhysRev.184.383.
- [37] J. Thornton, Sputter Coating-Its Principles and Potential, *SAE Trans.* (1973) 730544. doi:10.4271/730544.
- [38] J.H. Keller, R.G. Simmons, Sputtering Process Model of Deposition Rate, *IBM J. Res. Dev.* 23 (1979) 24–32. doi:10.1147/rd.231.0024.
- [39] N. Hosokawa, Relationship between Energetic Neutrals and Impurities in Sputtered Films, *Jpn. J. Appl. Phys.* 18 (1979) 889–896. <http://iopscience.iop.org/article/10.1143/JJAP.18.889/pdf> (accessed February 3, 2018).
- [40] B. Chapman, *Glow Discharge process: Sputtering and Plasma Etching*, Wiley, 1980. <https://www.wiley.com/en-br/Glow+Discharge+Processes:+Sputtering+and+Plasma+Etching-p-9780471078289> (accessed February 3, 2018).
- [41] M.L. Escrivão, A.M.C. Moutinho, M.J.P. Maneira, Planar magnetron glow discharge on copper - The Thornton relation revisited, *J. Nucl. Mater.* 200 (1993) 300–304. doi:10.1016/0022-3115(93)90299-E.
- [42] W. Kern, K.K. Schuegraf, *Handbook of Thin Film Deposition Processes and*

- Techniques, Handb. Thin Film Depos. Process. Tech. (2001) 11–43. doi:10.1016/B978-081551442-8.50006-7.
- [43] B. Window, N. Savvides, Unbalanced dc magnetrons as sources of high ion fluxes, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* 4 (1986) 453–456. doi:10.1116/1.573904.
- [44] B. Window, Issues in magnetron sputtering of hard coatings, *Surf. Coatings Technol.* 81 (1996) 92–98. doi:10.1016/0257-8972(95)02620-7.
- [45] W.D. Sproul, Multi-cathode unbalanced magnetron sputtering systems, *Surf. Coatings Technol.* 49 (1991) 284–289. doi:10.1016/0257-8972(91)90070-D.
- [46] I. Ivanov, P. Kazansky, L. Hultman, I. Petrov, J. -E. Sundgren, Influence of an external axial magnetic field on the plasma characteristics and deposition conditions during direct current planar magnetron sputtering, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* 12 (1994) 314. doi:10.1116/1.578874.
- [47] I. Petrov, F. Adibi, J.E. Greene, W.D. Sproul, W. -D. Münz, Use of an externally applied axial magnetic field to control ion/neutral flux ratios incident at the substrate during magnetron sputter deposition, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* 10 (1992) 3283–3287. doi:10.1116/1.577812.
- [48] K. Seshan, Handbook of thin-film deposition processes and techniques: principles, methods, equipment and applications, Noyes Publications/William Andrew Pub, 2002. <https://www.sciencedirect.com/science/book/9780815514428> (accessed February 3, 2018).
- [49] C. Mitterer, J. Komenda-Stallmaier, P. Losbichler, P. Schmölz, W.S.M. Werner, H. Störi, Sputter deposition of decorative boride coatings, *Vacuum.* 46 (1995) 1281–1294. doi:10.1016/0042-207X(95)00015-1.
- [50] C. Mitterer, P.H. Mayrhofer, W. Waldhauser, E. Kelesoglu, P. Losbichler, The influence of the ion bombardment on the optical properties of TiNx and ZrNx coatings, *Surf. Coatings Technol.* 108–109 (1998) 230–235. doi:10.1016/S0257-8972(98)00651-3.
- [51] P. Losbichler, C. Mitterer, Non-reactively sputtered TiN and TiB₂ films: influence of activation energy on film growth, *Surf. Coatings Technol.* 97 (1997) 567–573. doi:10.1016/S0257-8972(97)00331-9.
- [52] W. Waldhauser, C. Mitterer, J. Laimer, H. Störi, Structure and electron emission characteristics of sputtered lanthanum hexaboride films, *Surf. Coatings Technol.*

- 74–75 (1995) 890–896. doi:10.1016/0257-8972(95)08337-5.
- [53] E. Kelesoglu, C. Mitterer, M.K. Kazmanli, M. Ürgen, Microstructure and properties of nitride and diboride hard coatings deposited under intense mild-energy ion bombardment, in: *Surf. Coatings Technol.*, Elsevier, 1999: pp. 133–140. doi:10.1016/S0257-8972(99)00198-X.
- [54] R.F. Bunshah, C. V. Deshpandey, Plasma assisted physical vapor deposition processes: A review, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* 3 (1985) 553–560. doi:10.1116/1.572993.
- [55] D.M. Mattox, Particle bombardment effects on thin-film deposition: A review, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* 7 (1989) 1105–1114. doi:10.1116/1.576238.
- [56] J. Musil, Physical and Mechanical Properties of Hard Nanocomposite Films Prepared by Reactive Magnetron Sputtering, in: *Nanostructured Coatings SE - 10*, Springer, New York, NY, 2006: pp. 407–463. doi:10.1007/978-0-387-48756-4_10.
- [57] A. Cavaleiro, B. Trindade, M.T. Vieira, The Influence of the Addition of a Third Element on the Structure and Mechanical Properties of Transition-Metal-Based Nanostructured Hard Films: Part I—Nitrides, in: *Nanostructured Coatings*, Springer, New York, NY, 2006: pp. 261–314. doi:10.1007/978-0-387-48756-4_7.
- [58] B. Trindade, A. Cavaleiro, M.T. Vieira, The Influence of the Addition of a Third Element on the Structure and Mechanical Properties of Transition-Metal-Based Nanostructured Hard Films: Part II—Carbides, in: *Nanostructured Coatings*, Springer, New York, NY, 2006: pp. 315–346. doi:10.1007/978-0-387-48756-4_8.
- [59] J. Musil, Physical and Mechanical Properties of Hard Nanocomposite Films Prepared by Reactive Magnetron Sputtering, in: *Nanostructured Coatings SE - 10*, Springer, New York, NY, 2006: pp. 407–463. doi:10.1007/978-0-387-48756-4_10.
- [60] A.A.C. Recco, I.C. Oliveira, M. Massi, H.S. Maciel, A.P. Tschiptschin, Adhesion of reactive magnetron sputtered TiNx and TiCy coatings to AISI H13 tool steel, *Surf. Coatings Technol.* 202 (2007) 1078–1083. doi:10.1016/j.surfcoat.2007.07.073.
- [61] D. Martínez-Martínez, C. López-Cartes, A. Fernández, J.C. Sánchez-López, Influence of the microstructure on the mechanical and tribological behavior of TiC/a-C nanocomposite coatings, *Thin Solid Films.* 517 (2009) 1662–1671.

- doi:10.1016/j.tsf.2008.09.091.
- [62] E. Lewin, B. André, S. Urbonaitė, U. Wiklund, U. Jansson, Synthesis, structure and properties of Ni-alloyed TiCx-based thin films, *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 5950. doi:10.1039/c0jm00592d.
 - [63] B. André, E. Lewin, U. Jansson, U. Wiklund, Friction and contact resistance of nanocomposite Ti-Ni-C coatings, *Wear.* 270 (2011) 555–566. doi:10.1016/j.wear.2010.12.006.
 - [64] A. Cavaleiro, B. Trindade, M.T. Vieira, Structural analysis of sputtered (W-C)1-xMx(MFe, Co) films with $0 \leq x \leq 0.20$, *Surf. Coatings Technol.* 60 (1993) 411–415. doi:10.1016/0257-8972(93)90123-6.
 - [65] A. Cavaleiro, B. Trindade, M.. Vieira, Deposition and characterization of fine-grained W–Ni–C/N ternary films, *Surf. Coatings Technol.* 116–119 (1999) 944–948. doi:10.1016/S0257-8972(99)00276-5.
 - [66] A. Cavaleiro, B. Trindade, M.T. Vieira, Influence of Ti addition on the properties of W-Ti-C/N sputtered films, *Surf. Coatings Technol.* 174–175 (2003) 68–75. doi:10.1016/S0257-8972(03)00328-1.
 - [67] N. Nedfors, O. Tengstrand, A. Flink, A.M. Andersson, P. Eklund, L. Hultman, U. Jansson, Reactive sputtering of NbCx-based nanocomposite coatings: An up-scaling study, *Surf. Coatings Technol.* 253 (2014) 100–108. doi:10.1016/j.surfcoat.2014.05.021.
 - [68] A.A.C. Recco, I.C. Oliveira, M. Massi, H.S. Maciel, A.P. Tschiptschin, Adhesion of reactive magnetron sputtered TiNx and TiCy coatings to AISI H13 tool steel, *Surf. Coatings Technol.* 202 (2007) 1078–1083. doi:10.1016/j.surfcoat.2007.07.073.
 - [69] D. Martínez-Martínez, C. López-Cartes, A. Fernández, J.C. Sánchez-López, Influence of the microstructure on the mechanical and tribological behavior of TiC/a-C nanocomposite coatings, *Thin Solid Films.* 517 (2009) 1662–1671. doi:10.1016/j.tsf.2008.09.091.
 - [70] E. Lewin, B. André, S. Urbonaitė, U. Wiklund, U. Jansson, Synthesis, structure and properties of Ni-alloyed TiCx-based thin films, *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 5950. doi:10.1039/c0jm00592d.
 - [71] B. André, E. Lewin, U. Jansson, U. Wiklund, Friction and contact resistance of nanocomposite Ti-Ni-C coatings, *Wear.* 270 (2011) 555–566. doi:10.1016/j.wear.2010.12.006.

- [72] A. Cavaleiro, B. Trindade, M.T. Vieira, Structural analysis of sputtered (W-C)_{1-x}M_x(MFe, Co) films with 0 ≤ x ≤ 0.20, *Surf. Coatings Technol.* 60 (1993) 411–415. doi:10.1016/0257-8972(93)90123-6.
- [73] A. Cavaleiro, B. Trindade, M.. Vieira, Deposition and characterization of fine-grained W–Ni–C/N ternary films, *Surf. Coatings Technol.* 116–119 (1999) 944–948. doi:10.1016/S0257-8972(99)00276-5.
- [74] A. Cavaleiro, B. Trindade, M.T. Vieira, Influence of Ti addition on the properties of W-Ti-C/N sputtered films, *Surf. Coatings Technol.* 174–175 (2003) 68–75. doi:10.1016/S0257-8972(03)00328-1.
- [75] N. Nedfors, O. Tengstrand, A. Flink, A.M. Andersson, P. Eklund, L. Hultman, U. Jansson, Reactive sputtering of NbC_x-based nanocomposite coatings: An up-scaling study, *Surf. Coatings Technol.* 253 (2014) 100–108. doi:10.1016/j.surfcoat.2014.05.021.
- [76] T. MUKAIBO, M. KANNO, M. YAMAWAKI, Oxidation Behavior of Nb and Nb-V Alloys, *J. Nucl. Sci. Technol.* 2 (1965) 516–524. doi:10.3327/jnst.2.516.
- [77] R. Smith, The development of oxidation-resistant niobium alloys, *J. Less Common Met.* 2 (1960) 191–206. doi:10.1016/0022-5088(60)90014-X.
- [78] R.M. Oliveira, L. Hoshida, A.C. Oliveira, M.M.N.F. Silva, L. Pichon, N.M. Santos, Evaluation of the resistance to oxidation of niobium treated by high temperature nitrogen Plasma Based Ion Implantation, *Surf. Coatings Technol.* 312 (2017) 110–116. doi:10.1016/j.surfcoat.2016.10.012.
- [79] C.F. Miller, G.W. Simmons, R.P. Wei, High temperature oxidation of Nb, NbC and Ni₃Nb and oxygen enhanced crack growth, *Scr. Mater.* (2000). doi:10.1016/S1359-6462(99)00336-X.
- [80] H.H. Stadelmaier, M.L. Fiedler, The ternary system nickel-niobium-carbon, *Zeitschrift Fuer Met.* 66 (1975) 224–225. https://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:6209329 (accessed February 7, 2018).
- [81] J.P. Guha, D. Kolar, Systems of niobium monocarbide with transition metals, *J. Less-Common Met.* 29 (1972) 33–40. doi:10.1016/0022-5088(72)90145-2.
- [82] D. Turnbull, Metastable structures in metallurgy, *Metall. Trans. B.* 12 (1981) 217–230. doi:10.1007/BF02654454.
- [83] B. Trindade, M.T. Vieira, E. Bauer-Grosse, Amorphous phase forming ability in (W-C)-based sputtered films, *Acta Mater.* 46 (1998) 1731–1739.

- doi:10.1016/S1359-6454(97)00336-4.
- [84] E. Lewin, M. Gorgoi, F. Schäfers, S. Svensson, U. Jansson, Influence of sputter damage on the XPS analysis of metastable nanocomposite coatings, *Surf. Coatings Technol.* 204 (2009) 455–462. doi:10.1016/J.SURFCOAT.2009.08.006.
 - [85] U. Jansson, E. Lewin, M. Råsander, O. Eriksson, B. André, U. Wiklund, Design of carbide-based nanocomposite thin films by selective alloying, *Surf. Coatings Technol.* 206 (2011) 583–590. doi:10.1016/j.surfcoat.2010.06.017.
 - [86] B. Trindade, M.T. Vieira, E. Bauer-Grosse, Amorphous phase forming ability in (W-C)-based sputtered films, *Acta Mater.* 46 (1998) 1731–1739. doi:10.1016/S1359-6454(97)00336-4.
 - [87] C. Suryanarayana, M.G. Norton, X-Rays and Diffraction, in: *X-Ray Diffr.*, Springer US, Boston, MA, 1998: pp. 3–19. doi:10.1007/978-1-4899-0148-4_1.
 - [88] S. Hüfner, *Photoelectron spectroscopy: principles and applications.*, Springer Berlin Heidelberg, 2003. <http://ludwig.lub.lu.se/login?url=http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&db=cat01310a&AN=lovisa.001907704&site=eds-live&scope=site> (accessed March 1, 2018).
 - [89] M. Braic, V. Braic, M. Balaceanu, A. Vladescu, C.N. Zoita, I. Titorencu, V. Jinga, F. Miculescu, Preparation and characterization of biocompatible Nb-C coatings, *Thin Solid Films.* 519 (2011) 4064–4068. doi:10.1016/j.tsf.2011.01.193.
 - [90] A. Furlan, J. Lu, L. Hultman, U. Jansson, M. Magnuson, Crystallization characteristics and chemical bonding properties of nickel carbide thin film nanocomposites, *J. Phys. Condens. Matter.* 26 (2014) 415501. doi:10.1088/0953-8984/26/41/415501.
 - [91] M. Braic, V. Braic, M. Balaceanu, A. Vladescu, C.N. Zoita, I. Titorencu, V. Jinga, F. Miculescu, Preparation and characterization of biocompatible Nb-C coatings, *Thin Solid Films.* 519 (2011) 4064–4068. doi:10.1016/j.tsf.2011.01.193.
 - [92] A. Furlan, J. Lu, L. Hultman, U. Jansson, M. Magnuson, Crystallization characteristics and chemical bonding properties of nickel carbide thin film nanocomposites, *J. Phys. Condens. Matter.* 26 (2014) 415501. doi:10.1088/0953-8984/26/41/415501.
 - [93] W.C. Oliver, G.M. Pharr, An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments,

- J. Mater. Res. 7 (1992) 1564–1583. doi:10.1557/JMR.1992.1564.
- [94] A.. Fischer-Cripps, A review of analysis methods for sub-micron indentation testing, *Vacuum*. 58 (2000) 569–585. doi:10.1016/S0042-207X(00)00377-8.
- [95] D. Marshall, B. Lawn, Indentation of Brittle Materials, in: *Microindentation Tech. Mater. Sci. Eng.*, ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959, 1985: pp. 26-26–21. doi:10.1520/STP32950S.
- [96] B.R. Lawn, E.R. Fuller, Equilibrium penny-like cracks in indentation fracture, *J. Mater. Sci.* 10 (1975) 2016–2024. doi:10.1007/BF00557479.
- [97] D. Marshall, B. Lawn, Indentation of Brittle Materials, in: *Microindentation Tech. Mater. Sci. Eng.*, ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959, 1985: pp. 26-26–21. doi:10.1520/STP32950S.
- [98] B.R. Lawn, E.R. Fuller, Equilibrium penny-like cracks in indentation fracture, *J. Mater. Sci.* 10 (1975) 2016–2024. doi:10.1007/BF00557479.
- [99] G.R. ANSTIS, P. CHANTIKUL, B.R. LAWN, D.B. MARSHALL, A Critical Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture Toughness: I, Direct Crack Measurements, *J. Am. Ceram. Soc.* 64 (1981) 533–538. doi:10.1111/j.1151-2916.1981.tb10320.x.
- [100] D.S. Harding, W.C. Oliver, G.M. Pharr, Cracking During Nanoindentation and its Use in the Measurement of Fracture Toughness, *MRS Proc.* 356 (1994) 663–668. doi:10.1557/PROC-356-663.
- [101] ASTM, ASTM C1624 - 05: Standard Test Method for Adhesion Strength and Mechanical Failure Modes of Ceramic Coatings by Quantitative Single Point Scratch Testing, 2015. doi:10.1520/C1624-05R15.
- [102] W. Heinke, A. Leyland, A. Matthews, G. Berg, C. Friedrich, E. Broszeit, Evaluation of PVD nitride coatings, using impact, scratch and Rockwell-C adhesion tests, *Thin Solid Films*. 270 (1995) 431–438. doi:10.1016/0040-6090(95)06934-8.
- [103] W. Heinke, A. Leyland, A. Matthews, G. Berg, C. Friedrich, E. Broszeit, Evaluation of PVD nitride coatings, using impact, scratch and Rockwell-C adhesion tests, *Thin Solid Films*. 270 (1995) 431–438. doi:10.1016/0040-6090(95)06934-8.
- [104] N. Vidakis, A. Antoniadis, N. Bilalis, The VDI 3198 indentation test evaluation of

- a reliable qualitative control for layered compounds, in: J. Mater. Process. Technol., Elsevier, 2003: pp. 481–485. doi:10.1016/S0924-0136(03)00300-5.
- [105] N. Nedfors, O. Tengstrand, A. Flink, P. Eklund, L. Hultman, U. Jansson, Characterization of amorphous and nanocomposite Nb-Si-C thin films deposited by DC magnetron sputtering, *Thin Solid Films*. 545 (2013) 272–278. doi:10.1016/j.tsf.2013.08.066.
- [106] J. Daniel, P. Souček, K. Bernátová, L. Zábranský, M. Stupavská, V. Buršíková, P. Vašina, Investigation of the Influence of Ni Doping on the Structure and Hardness of Ti-Ni-C Coatings, *J. Nanomater.* 2017 (2017) 1–13. doi:10.1155/2017/6368927.
- [107] E. Lewin, M. Gorgoi, F. Schäfers, S. Svensson, U. Jansson, Influence of sputter damage on the XPS analysis of metastable nanocomposite coatings, *Surf. Coatings Technol.* 204 (2009) 455–462. doi:10.1016/J.SURFCOAT.2009.08.006.
- [108] B.A. Martin P.J., The filtered arc process and material deposition, *Surf. Coatings Technol.* 142–144 (2001).
- [109] N. Nedfors, O. Tengstrand, A. Flink, P. Eklund, L. Hultman, U. Jansson, Characterization of amorphous and nanocomposite Nb-Si-C thin films deposited by DC magnetron sputtering, *Thin Solid Films*. 545 (2013) 272–278. doi:10.1016/j.tsf.2013.08.066.
- [110] U. Jansson, H. Högberg, J.-P. Palmqvist, L. Norin, J.O. Malm, L. Hultman, J. Birch, Low temperature epitaxial growth of metal carbides using fullerenes, *Surf. Coatings Technol.* 142–144 (2001) 817–822. doi:10.1016/S0257-8972(01)01111-2.
- [111] J. Daniel, P. Souček, K. Bernátová, L. Zábranský, M. Stupavská, V. Buršíková, P. Vašina, Investigation of the Influence of Ni Doping on the Structure and Hardness of Ti-Ni-C Coatings, *J. Nanomater.* 2017 (2017) 1–13. doi:10.1155/2017/6368927.
- [112] K. Zhang, M. Wen, S. Wang, R.P. Deng, D. Gall, W.T. Zheng, Sputter deposited NbC_xN_y films: Effect of nitrogen content on structure and mechanical and tribological properties, *Surf. Coatings Technol.* 258 (2014) 746–753. doi:10.1016/J.SURFCOAT.2014.07.086.
- [113] A. Talyzin, H. Högberg, U. Jansson, Deposition and characterisation of Nb_xC₆₀films, *Thin Solid Films*. 405 (2002) 42–49. doi:10.1016/S0040-

6090(01)01726-6.

- [114] J.C. Oliveira, F. Fernandes, F. Ferreira, A. Cavaleiro, Tailoring the nanostructure of Ti–Si–N thin films by HiPIMS in deep oscillation magnetron sputtering (DOMS) mode, *Surf. Coatings Technol.* 264 (2015) 140–149. doi:10.1016/j.surfcoat.2014.12.065.
- [115] A. Van Der Drift, EVOLUTIONARY SELECTION, A PRINCIPLE GOVERNING GROWTH ORIENTATION IN VAPOUR-DEPOSITED LAYERS, R626 . Philips Res. Repts. 22 (1967) 267–288. http://www.extra.research.philips.com/hera/people/aarts/_Philips_Bound_Archive/PRRep/PRRep-22-1967-267.pdf (accessed February 23, 2018).
- [116] B. Trindade, M.T. Vieira, E. Bauer-Grosse, Amorphous phase forming ability in(W–C)-based sputtered films, *Acta Mater.* 46 (1998) 1731–1739. doi:10.1016/s1359-6454(97)00336-4.
- [117] A. Cavaleiro, B. Trindade, M.T. Vieira, The Influence of the Addition of a Third Element on the Structure and Mechanical Properties of Transition-Metal-Based Nanostructured Hard Films: Part I—Nitrides, in: *Nanostructured Coatings*, Springer, New York, NY, 2006: pp. 261–314. doi:10.1007/978-0-387-48756-4_7.
- [118] O. Tengstrand, N. Nedfors, M. Andersson, J. Lu, U. Jansson, A. Flink, P. Eklund, L. Hultman, Beam-induced crystallization of amorphous Me–Si–C (Me = Nb or Zr) thin films during transmission electron microscopy, *MRS Commun.* 3 (2013) 151–155. doi:10.1557/mrc.2013.31.
- [119] J. Musil, M. Jirout, Toughness of hard nanostructured ceramic thin films, *Surf. Coatings Technol.* 201 (2007) 5148–5152. doi:10.1016/j.surfcoat.2006.07.020.
- [120] S. Zhang, D. Sun, Y. Fu, H. Du, Toughness measurement of thin films: a critical review, *Surf. Coatings Technol.* 198 (2005) 74–84. doi:10.1016/J.SURFCOAT.2004.10.021.
- [121] G.R. ANSTIS, P. CHANTIKUL, B.R. LAWN, D.B. MARSHALL, A Critical Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture Toughness: I, Direct Crack Measurements, *J. Am. Ceram. Soc.* 64 (1981) 533–538. doi:10.1111/j.1151-2916.1981.tb10320.x.
- [122] S. Zhang, D. Sun, Y. Fu, H. Du, Toughness measurement of thin films: a critical review, *Surf. Coatings Technol.* 198 (2005) 74–84. doi:10.1016/J.SURFCOAT.2004.10.021.
- [123] A.J. Perry, Scratch adhesion testing of hard coatings, *Thin Solid Films.* 107

- (1983) 167–180. doi:10.1016/0040-6090(83)90019-6.
- [124] S.J. Bull, Failure modes in scratch adhesion testing, *Surf. Coatings Technol.* 50 (1991) 25–32. doi:10.1016/0257-8972(91)90188-3.
- [125] S.J. Bull, Failure mode maps in the thin film scratch adhesion test, *Tribol. Int.* 30 (1997) 491–498. doi:10.1016/S0301-679X(97)00012-1.
- [126] Y. Niu, F. Gesmundo, F. Viani, F.C. Rizzo, J.F. Oliveira, The corrosion of two Ni–Nb alloys under 1 atm O₂ at 600–800 °C, *Corros. Sci.* 37 (1995) 2043–2058. doi:10.1016/0010-938X(95)00100-X.