

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
ESCOLA POLITÉCNICA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

GUILHERME BELLINI DE SOUZA

**Estudo do comportamento tribológico e frente à corrosão em  
revestimentos PVD de (TiCr)CN e TiCN para aplicações decorativas**

São Paulo

2022

GUILHERME BELLINI DE SOUZA

**Estudo do comportamento tribológico e frente à corrosão em revestimentos PVD de (TiCr)CN e TiCN para aplicações decorativas**

**Versão Corrigida**

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de mestre em ciências.

Área de concentração: Engenharia Química

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Martins Seckler

São Paulo

2022

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

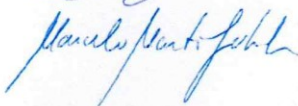
**Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.**

São Paulo, 14 de julho de 2022

Assinatura do autor:



Assinatura do orientador:



#### Catálogo na publicação

De Souza, Guilherme

Estudo do comportamento tribológico e frente à corrosão em revestimentos PVD de (TiCr)CN e TiCN para aplicações decorativas / G de Souza -- versão corr. --São Paulo, 2022.

114 p.

Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

Departamento de Engenharia Química.

1. Deposição física de vapor 2. Filmes decorativos 3. Corrosão [resistência] 4. Tribologia [resistência] I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II.t.

Nome: SOUZA, Guilherme Bellini

Título: Estudo do comportamento tribológico e frente à corrosão em revestimentos PVD de (TiCr)CN e TiCN para aplicações decorativas

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

Aprovado em: 26/05/2022

Banca examinadora:

Prof. Dr. Marcelo Martins Seckler

Instituição: Universidade de São Paulo

Julgamento: Aprovado

Prof. Dr. André Paulo Tschiptschin

Instituição: Universidade de São Paulo

Julgamento: Aprovado

Prof. Dr. Ronaldo Ruas

Instituição: Universidade de São Paulo

Julgamento: Aprovado

*À minha família por todo  
apoio, amor e dedicação  
ao longo dessa etapa.*

## Agradecimentos

Aos meus pais Edson e Gisleine e minha irmã Gabriela pelo suporte incondicional, amor e auxílio em todos os obstáculos. Por serem minha maior inspiração hoje e sempre.

À Paula Lima, pelo incentivo, carinho e companheirismo que tornaram essa jornada ainda mais especial. Pelas noites sem dormir e as revisões tardias.

Ao meu orientador Prof. Dr. Marcelo Martins Seckler pelo suporte, disponibilidade, amizade, ensinamentos e principalmente por estar do meu lado em todos os obstáculos.

Ao Prof. Dr. André Paulo Tschiptschin pelo suporte, disponibilidade e por ter auxiliado e direcionado essa jornada.

Ao Ronaldo Ruas pela amizade, conselhos e ensinamentos, por ter acreditado e incentivado esse projeto desde o início.

Aos meus amigos, novos e antigos que tornaram esse processo possível.

Aos professores do Departamento de Engenharia Química e do Departamento de Engenharia de Materiais, pelos recursos e por fazerem parte da minha formação.

E a todos que contribuíram para a realização desse trabalho.

*“Success consists of going from failure  
to failure without loss of enthusiasm.”*

*Winston Churchill*

## Resumo

SOUZA, Guilherme Bellini. **Estudo do comportamento tribológico e frente à corrosão em revestimentos PVD de (TiCr)CN e TiCN para aplicações decorativas**, 2022, 114 p. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 2022.

Frente ao aumento da utilização de filmes depositados por deposição física de vapor (PVD), o presente trabalho avalia a deposição de filmes finos de TiCN e (TiCr)CN por diferentes técnicas de deposição, analisando não apenas o aspecto decorativo do filme formado, mas também a resistência tribológica e contra a corrosão. O substrato utilizado consistiu em placas retangulares de latão, lixadas, polidas ou jateadas, para explorar os acabamentos foscos e brilhantes, e revestidas por camadas galvânicas de níquel e cromo. Os filmes foram depositados por *sputtering* e arco catódico, sendo que na deposição por arco catódico variou-se o potencial de Bias, entre 50V e 150V, além de variar a composição do filme, sendo depositados filmes de TiCN e (TiCr)CN. A deposição do filme foi realizada em um equipamento de escala industrial, onde a morfologia e espessura da camada foram avaliadas através de um microscópio eletrônico de varredura. Para avaliar as amostras, as mesmas foram submetidas a ensaios de colorimetria, corrosão pelo ensaio acelerado de névoa salina neutra, esclerometria linear e dureza. Os resultados mostraram que os parâmetros analisados exercem influência na formação da camada e no desempenho dos filmes depositados. Após os ensaios foi possível observar que o filme depositado por *sputtering* apresentou uma morfologia nanoestruturada, enquanto os demais apresentaram uma estrutura colunar. Além disso, também se notou que a camada nanoestruturada resultou em uma maior resistência contra corrosão, maior dureza e uma melhor homogeneidade na coloração da carga. Já os filmes depositados por arco apresentaram uma menor resistência contra corrosão e menor dureza. O filme de (TiCr)CN, apesar de apresentar a menor dureza e a menor resistência contra corrosão, desempenhou a maior resistência contra deformação plástica no ensaio de esclerometria linear.



Palavras-chave: Deposição física de vapor (PVD). TiCN. (TiCr)CN. *Sputtering*. Arco Catódico. Colorimetria. Resistência contra Corrosão. Dureza. Esclerometria Linear. Resistência Tribológica.

## Abstract

SOUZA, Guilherme Bellini. **Study of tribological and corrosion behavior in (TiCr)CN and TiCN PVD coatings for decorative applications**, 2022, 114 p. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 2022.

Due to the increasing use of films deposited by physical vapor deposition (PVD), the present work evaluates the deposition of TiCN and (TiCr)CN thin films by different deposition techniques, analyzing not only the decorative aspect of the formed film, but also the tribological and corrosion resistance. The substrate used was a rectangular brass plate, grinded, polished or sandblasted, seeking to explore matte and bright finishes, and coated with galvanic layers of nickel and chromium. The films were deposited by sputtering and cathodic arc. The deposition by cathodic arc had the Bias potential varied between 50V and 150V, in addition to varying the composition of the film, with TiCN and (TiCr)CN films deposited. The films were deposited in an industrial scale equipment, the morphology and thickness of the layer were extracted through a scanning electron microscope. To evaluate the samples, they were submitted to colorimetric tests, corrosion by neutral salt spray test, scratch test and hardness. The results compromised that the parameters imposed an impact on the formation of the layer and on the performance of the deposited films. After the tests, it was possible to observe that the film deposited by sputtering had a nanostructured morphology while the others had a columnar structure. Furthermore, it was also observed that the nanostructured layer resulted in greater resistance against corrosion, greater hardness and better homogeneity in the color of the load. On the other hand, films deposited by cathodic arc had lower corrosion resistance and lower hardness. The (TiCr)CN film, despite having the lowest hardness and the lowest resistance against corrosion, performed the highest resistance against plastic deformation in the scratch test.

Keywords: Physical vapor deposition (PVD). TiCN. (TiCr)CN. *Sputtering*. Cathodic arc. Colorimetry. Corrosion resistance. Hardness. Scratch test. Tribological Resistance.

## Lista de Figuras

Figura 1- Esquema do processo de deposição por PVD.....	24
Figura 2 - Comportamento do arco catódico. (+) representam os íons que irão bombardear a superfície, (-) são os elétrons e círculos branco são os átomos vaporizados do cátodo. ....	26
Figura 3 - Princípio da deposição por sputtering. ....	27
Figura 4 - Linha de pré-tratamento para processos PVD. ....	32
Figura 5 - Etapas do processo .....	33
Figura 6 - Equipamento PVD Hauzer Flexicoat 1500.....	34
Figura 7 - Características das quatro zonas estruturais básicas.....	40
Figura 8 - Motivos para o uso de revestimentos.....	41
Figura 9 - Defeitos em filmes PVD (a) macro partículas; (b) superfície irregular; (c) floco ou nódulo; (d) contaminação no processo de deposição;(e,f) floco; (g,h) crateras; (i,j) defeito tipo cone; (k,l) pites.....	45
Figura 10 - Curvas de polarização de camadas Ti/ZrN em uma solução 1 M de HCl. ....	48
Figura 11 – Estrutura de substratos de latão revestidos com camada galvânica com e sem revestimento PVD.....	50
Figura 12 - Distribuição de tensões normais em diferentes pontos de contato na superfície. Os pontos de maior tensão se encontram nas regiões de asperezas mais proeminentes, que afetam a rugosidade do componente. Essa rugosidade gera uma distribuição irregular de atrito na superfície do filme. ....	53
Figura 13 - Processo de afinação manual.....	57
Figura 14 - Processos de polimento e jateamento .....	58
Figura 15 - Processo de galvanoplastia .....	58
Figura 16 Esquema de um microscópio eletrônico de varredura .....	62
Figura 17 - Representação do scratch test .....	63
Figura 18 - Representação do esquema de cores pelo sistema CIE .....	65
Figura 19 - Ensaio de névoa salina.....	66
Figura 20 - Marcação do ponto de indentação em filme de (TiCr)CN sobre superfície jateada .....	67
Figura 21 - Análise da altura h .....	68

Figura 22 - Análise do perfil de amostras jateada (a) e polida (b) revestidas com TiCN com Bias de 150 V .....	69
Figura 23 - filme de TiCN à 50 V após quebra criogênica .....	70
Figura 24 - filme de TiCN à 150 V após quebra criogênica .....	71
Figura 25 - filme de TiCN depositado por sputtering após quebra criogênica .....	72
Figura 26 - filme de (TiCr)CN à 150 V após quebra criogênica .....	73
Figura 27 - a) defeito galvânico na camada cromado e b) defeito no substrato de latão após camada galvânica e filme de TiCN à 50 V em substrato jateado .....	75
Figura 28 - Superfície das amostras a) Jateada revestida por TiCN à arco e Bias de 50 V b) Polida revestida por TiCN à arco e Bias de 50 V c) Jateada revestida por TiCN à arco e Bias de 150 V d) Polida revestida por TiCN à arco e Bias de 150 V .....	76
Figura 29 - Superfície das amostras a) Jateada revestida de TiCN por sputtering b) Polida revestida de TiCN por sputtering c) Jateada revestida por (TiCr)CN à arco e Bias de 150 V d) Polida revestida por (TiCr)CN à arco e Bias de 150 V .....	77
Figura 30 - Ensaio de saltspray após 24 h em amostra revestida com TiCN e Bias de 50 V .....	80
Figura 31 - Ensaio de saltspray após 24 h em amostra revestida com (TiCr)CN .....	81
Figura 32 - Ensaio de saltspray após 72 h em amostra revestida com TiCN e Bias de 150 V .....	81
Figura 33 - Ensaio de saltspray com 168 horas de duração. a) revestimento galvânico; b) camada de TiCN por arco catódico e Bias de 150 V; c) camada de TiCN por arco catódico e Bias de 50 V; d) camada de TiCN por sputtering; e) camada de (TiCr)CN por arco catódico e Bias de 150 V .....	82
Figura 34 - Análise EDS da área 2 do filme de TiCN depositado por sputtering em amostra jateada .....	83
Figura 35- Análise EDS do filme de TiCN depositado por sputtering em amostra polida .....	83
Figura 36 - Análise EDS do ponto 1 do filme de TiCN depositado por arco com potencial de 50 V em amostra jateada .....	84
Figura 37 - Análise EDS do ponto 2 do filme de TiCN depositado por arco com potencial de 50 V em amostra polida .....	85
Figura 38 - Análise EDS do ponto 4 do filme de TiCN depositado por arco com potencial de 150 V em amostra jateada .....	86

Figura 39 - Análise EDS do ponto 1 do filme de TiCN depositado por arco com potencial de 150 V em amostra polida .....	86
Figura 40 - Análise EDS do ponto 1 do filme de (TiCr)CN depositado por arco com potencial de 150 V em amostra jateada .....	87
Figura 41 - Análise EDS do ponto 1 do filme de (TiCr)CN depositado por arco com potencial de 150 V em amostra polida .....	87
Figura 42 - Análise visual dos diferentes acabamentos PVD, realizado em triplicata para cada uma das superfícies e revestimentos .....	89
Figura 43 - Variação de cor segundo os parâmetros $a^*$ , $b^*$ (figura 25 a) e $L^*$ (figura 25 b) em função dos parâmetros de deposição .....	90
Figura 44 - Variação de cor segundo os parâmetros $a^*$ , $b^*$ (a) e $L^*$ (b) em camada de TiCN depositada a um potencial de Bias de 50V .....	93
Figura 45 - Variação de cor segundo os parâmetros $a^*$ , $b^*$ (a) e $L^*$ (b) em camada de TiCN depositada por sputtering .....	94
Figura 46 - Variação de cor segundo os parâmetros $a^*$ , $b^*$ (a) e $L^*$ (b) em camada de TiCN depositada a um potencial de Bias de 150V .....	96
Figura 47 - Variação de cor segundo os parâmetros $a^*$ , $b^*$ (a) e $L^*$ (b) em camada de (TiCr)CN depositada a um potencial de Bias de 150V .....	97
Figura 48 - Indentação sobre filme de TiCN com potencial de 50V sobre uma superfície polida (a) e jateada (b) .....	99
Figura 49 - Indentação sobre filme de TiCN depositado com potencial de 150V sobre um substrato polido .....	100
Figura 50 - Indentação sobre filme de TiCN depositado por sputtering sobre um substrato polido .....	101
Figura 51 - Esclerometria realizado sobre filme depositado por sputtering em um substrato jateado .....	102
Figura 52 - $Lc_1$ e $Lc_2$ dos diferentes filmes estudados .....	102
Figura 53 - Análise de falha do filme depositado por sputtering (a), TiCN com potencial de 150v (b) e amostra depositada com camadas galvânicas (c).....	103
Figura 54 - MEV do ensaio de esclerometria linear e gráfico referente a emissão acústica da amostra de (TiCr)CN .....	104

## Lista de Tabelas

Tabela 1 - Coloração de camadas PVD .....	42
Tabela 2 - Relação L* a* b* de diferentes cores.....	42
Tabela 3 - Características do equipamento PVD .....	59
Tabela 4 - Parâmetros da etapa de bombardeamento iônico .....	60
Tabela 5 - Parâmetros da intercamada de Ti .....	60
Tabela 6 - Parâmetros da etapa de deposição do filme de TiCN.....	60
Tabela 7 - Parâmetros de deposição da intercamada de Cr e da camada de (TiCr)CN.....	61
Tabela 8 - EDS do filme de TiCN depositado à arco com potencial de 50V .....	78
Tabela 9 - EDS do filme de TiCN depositado à arco com potencial de 150V .....	78
Tabela 10 - EDS do filme de TiCN depositado por sputtering .....	78
Tabela 11 - EDS do filme de (TiCr)CN depositado à arco com potencial de 150V ...	78
Tabela 12 - Resultados do ensaio de névoa salina.....	88
Tabela 13 - Cálculo de altura após ensaio de indentação.....	98
Tabela - 14 Resultados do ensaio de dureza .....	98

## Lista de Abreviações e Símbolos

A - Ampere

a\* - Balanço entre vermelho (+) e verde (-)

Ar - Argônio

Arc-PVD - Deposição por Arco Catódico

b\* - Balanço entre amarelo (+) e azul (-)

C - Carbono

C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> - Acetileno

CIE - *Comission Internationale de L'Eclairage*

cm - Centímetro

Cr - Cromo

CrCN - Carbonitreto de Cromo

CrN - Nitreto de Cromo

CVD - Deposição Química de Vapor

E<sup>0</sup> - Potencial Eletroquímico

EDS - Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia

eV - Elétron-volt

FEG - Field Emission Gun (Canhão de Emissão de Campo)

h - Horas

HCl - Ácido Clorídrico

HIPMS - *High-power impulse magnetron sputtering* (Sputtering com alto pulso de energia)

K - Kelvin

kg - Kilogramas

kV - Kilovolts

kW - Kilowatts

L\* - Luminosidade

Lc1 - Carga Crítica Para Início das Deformações Plásticas

Lc2 - Carga Crítica Para Início da Delaminação

M - Mol

Mo - Molibidênio

mbar - Milibar

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

mm - Milímetro

mPa - Millipascal

N - Newtons

N - Nitrogênio

N<sub>2</sub> - Nitrogênio

NaCl - Cloreto de Sódio

Ni - Níquel

nm - Nanômetros

PVD - Deposição Física de Vapor

Ra - Rugosidade Aritmética

s - Segundos

sccm - Centímetro Cúbico Padrão Por Minuto

SE - Elétrons secundários

Ti - Titânio

Ti/ZrN - Multicamada de Nitreto de Titânio e Nitreto de Zircônio



TiAlN - Nitreto de Titânio e Alumínio

TiCN - Carbonitreto de Titânio

TiN - Nitreto de Titânio

TiN/TiAlN - Multicamada de Nitreto de Titânio e Nitreto de Titânio e Alumínio

TiO<sub>2</sub> - Dióxido de Titânio

T<sub>m</sub> - Temperatura de Fusão do Filme

T<sub>s</sub> - Temperatura Substrato

UV - Ultravioleta

V - Volts

vCD - Elétrons retroespelhados

Z - Número Atômico

Z1 - Zona 1

Z2 - Zona 2

Z3 - Zona 3

Zr - Zircônio

ZrCN - Carbonitreto de Zircônio

ZrN - Nitreto de Zircônio

ZT - Zona de transição

°C - Graus Celsius

Ø - Diâmetro

(TiCr)CN - Carbonitreto de Cromo Titânio

µm - Micrometros

# Sumário

1	Introdução.....	20
2	Objetivos.....	22
2.1	Objetivos Específicos.....	22
3	Revisão Bibliográfica.....	23
3.1	Processos gasosos de deposição de revestimentos.....	23
3.2	Aplicação de filmes PVD.....	28
3.3	Aplicações industriais.....	30
3.4	Potencial de Bias.....	35
3.5	Microestrutura.....	37
3.6	Revestimentos decorativos.....	40
3.7	Defeitos em camadas PVD.....	43
3.8	Corrosão em filmes PVD.....	46
3.9	Resistência tribológica.....	50
3.10	Síntese da Revisão.....	53
4	Materiais e métodos.....	56
4.1	Preparação de filmes de TiCN em substratos cromados.....	56
4.1.1	Preparação do substrato.....	56
4.1.2	Deposição da camada PVD.....	59
4.2	Caracterização do filme.....	61
4.2.1	Microscópio Eletrônico de Varredura.....	61
4.2.2	Esclerometria linear.....	62
4.2.3	Análise Colorimétrica.....	64
4.2.4	Ensaio de Névoa Salina Neutra.....	65
4.2.5	Análise de Durezas.....	67
5	Resultados e Discussões.....	68
5.1	Análise morfológica.....	68

5.2	Ensaio de névoa salina .....	79
5.3	Análise Colorimétrica .....	89
5.4	Análise de Dureza .....	97
5.5	Esclerometria Linear .....	101
6	Conclusões .....	105
7	Considerações finais.....	108
8	Referências Bibliográficas .....	111

## 1 Introdução

Os revestimentos obtidos por deposição física a vapor (PVD) têm estado presentes nas indústrias em diversas aplicações. Por proporcionarem revestimentos de elevada dureza, quimicamente inertes e, também, baixo coeficiente de atrito, são aplicados em componentes para reduzir efeitos tribológicos, como desgaste, preservando ao máximo as superfícies nas quais são aplicados. Neste contexto, a aplicação dos processos PVD também é feita em caráter decorativo. O objetivo é aumentar a resistência ao riscamento superficial, mantendo a superfície da peça preservada por mais tempo, além de ampliar o apelo decorativo, fator que tem se destacado pela diferenciação em cores e a possibilidade de customização, o que gera interesse entre designers e arquitetos.

Com foco na aplicação com apelo decorativo, cada vez mais empresas têm aplicado camadas PVD a fim de produzir diferentes cores e acabamentos. A utilização de revestimentos PVD com caráter decorativo já é uma realidade no mercado de relógios, utensílios domésticos, metais sanitários, entre outros. As principais empresas desses segmentos já possuem este processo, porém no Brasil poucos detêm essa tecnologia. Assim, ter o domínio deste processo é de extrema importância para melhor explorar os parâmetros e otimizar o aproveitamento.

Os processos de deposição de filmes PVD consistem no uso de materiais como zircônio, titânio e cromo, que são depositados em câmaras de vácuo com atmosferas controladas de nitrogênio, argônio e acetileno. Dessa forma, podem ser obtidos revestimentos formados por nitretos (TiN, CrN, ZrN) ou carbonitretos (TiCN, (TiCr)CN, CrCN, ZrCN, sendo esses os mais utilizados para fins decorativos.

A deposição pode ser realizada por diversas tecnologias, porém as mais utilizadas são por arco voltaico e *sputtering*. Em ambos os processos ocorre a evaporação dos materiais metálicos que reagem com os gases que compõem a atmosfera, envolvendo as peças a serem recobertas. Há ionização dos gases e do metal, que são direcionados e/ou atraídos para os componentes que se deseja recobrir pela aplicação de um potencial elétrico. A deposição por *sputtering* é caracterizada pela criação da espécie em fase vapor através do bombardeamento

físico da superfície, dos alvos metálicos, com íons não reativos. Já na deposição por arco, uma fonte de energia é aplicada em um cátodo do material que será depositado sobre o substrato formando um arco elétrico, o que causa a evaporação dos átomos do cátodo que, por sua vez, entram em contato com os gases produzidos no equipamento. Ambos os processos são amplamente utilizados, sendo a deposição por arco mais rápida, porém com maior incidência de defeitos, como macropartículas na deposição; já a deposição por *sputtering* apresenta menor incidência de defeitos, porém com um maior tempo de processo. Para aumentar a eficiência do processo por arco, um parâmetro de alta relevância é o potencial aplicado no substrato (potencial de Bias), sendo que quanto maior o potencial de Bias, maior a energia em que os íons chegam às peças, interferindo na morfologia do filme depositado.

Os revestimentos apresentam diferentes características em função do processo utilizado, material metálico evaporado (titânio ou cromo), da composição e concentração dos gases, do potencial elétrico aplicado aos componentes, entre outros parâmetros. As principais características de interesse do revestimento são a composição e morfologia, o caráter tribológico e resistência à corrosão. Vale ressaltar que o direcionamento do processo estará vinculado a um acabamento rico em carbono como comparativo de outras cores, onde pode haver concentrações menores de gases. A combinação entre o metal evaporado e a concentração dos gases resulta em uma grande variedade de cores do filme formado. Em filmes decorativos é importante avaliar o substrato que será utilizado, já que a superfície impacta diretamente na aparência do filme. Sendo assim, é comum o uso de superfícies jateadas com microesferas de vidro para obter um acabamento fosco no final do processo. Para filmes brilhantes o substrato deve ser polido para que o filme depositado mantenha o brilho apresentado no substrato. O estudo da deposição em diferentes superfícies é importante para garantir a resistência tribológica e contra a corrosão em todas as superfícies depositadas.

O foco desse trabalho é explorar a deposição de revestimentos em equipamentos industriais, em diferentes superfícies, buscando a melhor combinação de fatores que entregará uma camada com maior resistência tribológica e à corrosão. Para isso serão estudados os filmes de TiCN e (TiCr)CN, depositados por *sputtering* e arco, variando a superfície depositada e o potencial de Bias aplicado.

## 2 Objetivos

O objetivo deste trabalho é entender os mecanismos e os fatores que controlam a resistência tribológica e contra corrosão da camada decorativa de TiCN e (TiCr)CN depositadas por deposição física de vapor em escala industrial.

### 2.1 Objetivos Específicos

- a) Avaliar a influência do método de deposição, *sputtering* e arco catódico, nas características do filme;
- b) Avaliar a influência do potencial de Bias nas características do filme;
- c) Avaliar as propriedades decorativas do filme TiCN e (TiCr)CN no aspecto de coloração;
- d) Avaliar as propriedades microestruturais, tribológicas e de corrosão dos filmes produzidos visando aumentar a resistência ao riscamento, delaminação/aderência e à corrosão.

## 3 Revisão Bibliográfica

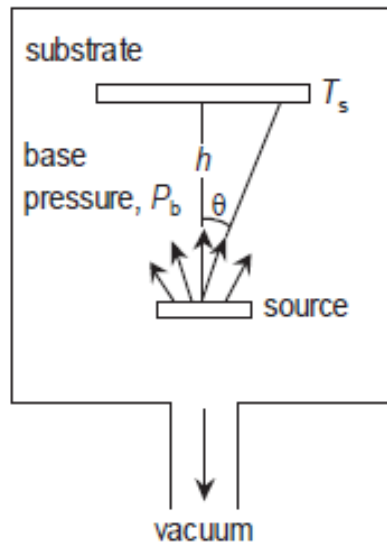
### 3.1 Processos gasosos de deposição de revestimentos

Barcelos (2019) publicou uma extensa revisão sobre engenharia de superfície e técnicas de deposição de revestimentos. Segundo ele, a engenharia de superfície estuda a alteração das propriedades da superfície e região próxima da mesma, podendo envolver um processo de sobreposição, ou seja, revestimento, ou o processo de modificação da superfície. O processo de revestimento é caracterizado pela sobreposição de um material em um outro adjacente, denominado substrato. Para consolidá-lo é necessário que o substrato seja coberto de forma que não esteja mais detectável na superfície. Assim, as propriedades da superfície são alteradas, porém o substrato permanece intacto. É importante avaliar este ponto uma vez que a propagação de defeitos em testes de resistência química ou mecânica se dá por imperfeições presentes no substrato e não no filme, como ocorre no ensaio de corrosão em câmara de névoa salina, onde um defeito no substrato gera uma falha na deposição do filme e acelera a corrosão nesse ponto.

Segundo Holmberg (2009), os principais processos de deposição são a deposição química de vapor (CVD) e deposição física de vapor (PVD). No CVD, reagentes gasosos são utilizados como fonte de revestimento, já no PVD parte-se de um sólido que é sublimado. Neste estudo será contemplada apenas a deposição física de vapor.

Freund e Suresh (2003) descrevem o PVD como um processo físico, tendo início na evaporação, sublimação ou colisão iônica de um alvo, o que possibilita a transferência de átomos do vapor gerado a partir do sólido que deseja ser depositado para o substrato desejado.

Figura 1- Esquema do processo de deposição por PVD



Fonte: Freund e Suresh (2003)

Conforme Antunes (2006) cita em sua revisão, entre os diferentes processos de deposição por PVD, as principais categorias são: evaporação a vácuo; evaporação a vácuo assistida por plasma (*ion plating*); deposição de vapor por arco elétrico e *sputtering*. A principal diferença está na forma como o material sólido é evaporado. Os processos de evaporação e *sputtering* são os métodos mais utilizados para deposição de filmes via PVD.

A evaporação a vácuo é esquematizada na Figura 1, sendo proveniente de uma fonte térmica e onde o substrato não sofre colisão com moléculas gasosas, no espaço entre a fonte e o substrato (ANTUNES 2006).

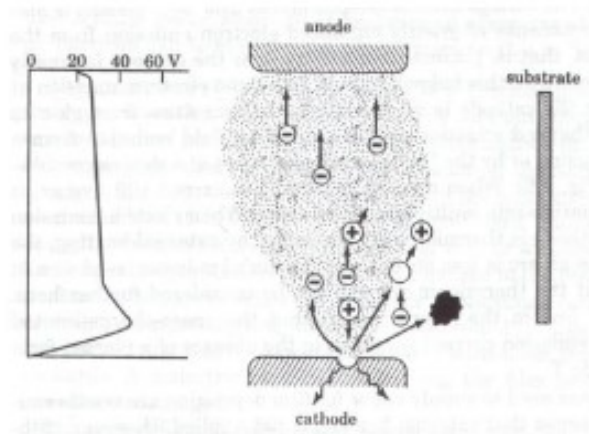
*Ion plating* trata do processo de vaporização a vácuo assistida por plasma, descrito por Ruas (2013), que se dá por um bombardeamento periódico de íons positivos provenientes do plasma, a fim de controlar as propriedades do filme. Íons de argônio eliminam a camada de óxido do substrato e auxiliam a deposição. Existe a geração de uma energia térmica que contribui para a mobilidade dos átomos, acarretando revestimentos mais densos, com maior aderência e menor tensão. O potencial do substrato (voltagem Bias) permite controlar o revestimento. Entre as principais vantagens desta técnica estão a limpeza do substrato, recobrimento dos poros e opção de depositar misturas gasosas.



A técnica de deposição por arco elétrico, também conhecida como arco catódico (*Arc-PVD, Cathodic Arc Deposition*), é uma das formas mais simples e rápidas de deposição física de vapor, o que possibilita um menor custo de produção. O depósito formado por arco catódico apresenta uma boa aderência ao substrato, resistência mecânica e contra corrosão, além de uma razoável uniformidade de camada. Devido ao menor custo de processo, esta técnica é muito aplicada em diferentes segmentos da indústria, como na confecção de brocas de perfuração, punções e em produtos com fins decorativos.

Na deposição por arco elétrico uma fonte de energia é aplicada em um cátodo do material que será depositado sobre o substrato. O cátodo deve ser constituído por um material condutor, fato esse que garante a absorção de energia e, conseqüentemente, a sublimação do material. Forma-se um arco elétrico, que causa a ionização dos átomos do cátodo, que por sua vez entram em contato com os gases produzidos no equipamento. Entre os gases utilizados estão os reativos, como nitrogênio ( $N_2$ ) e acetileno ( $C_2H_2$ ), e inertes como o argônio (Ar) (Milschi (2016)). A deposição do filme é proveniente da ligação do metal sublimado com o gás reativo, como exemplificado na Figura 2. Neste cátodo um arco elétrico de baixa tensão e alta corrente é formado em um ambiente de baixa pressão e atmosfera gasosa, sendo sempre necessário um gás de arraste, seja reativo ou inerte. O arco gerado sob o cátodo causa o aquecimento local e, como consequência, a vaporização do metal, que forma gotículas (*droplets*) que serão depositadas no substrato para desenvolvimento do filme desejado. Smith (1995) *apud* Ruas (2013) citou a importância da temperatura para melhor acomodação dos filmes. Para um filme mais estável é necessário garantir os processos difusivos dependentes da temperatura ou por baixas taxas de deposição, assegurando a homogeneidade do filme. Altas temperaturas e substratos resistentes ao calor asseguram a alta taxa de deposição. A maior desvantagem da deposição por arco catódico está na geração de gotículas maiores (0,1 a 1  $\mu m$ ), dificultando o uso do mesmo para filmes que demandam baixa densidade de defeitos.

Figura 2 - Comportamento do arco catódico. (+) representam os íons que irão bombardear a superfície, (-) são os elétrons e círculos branco são os átomos vaporizados do cátodo.

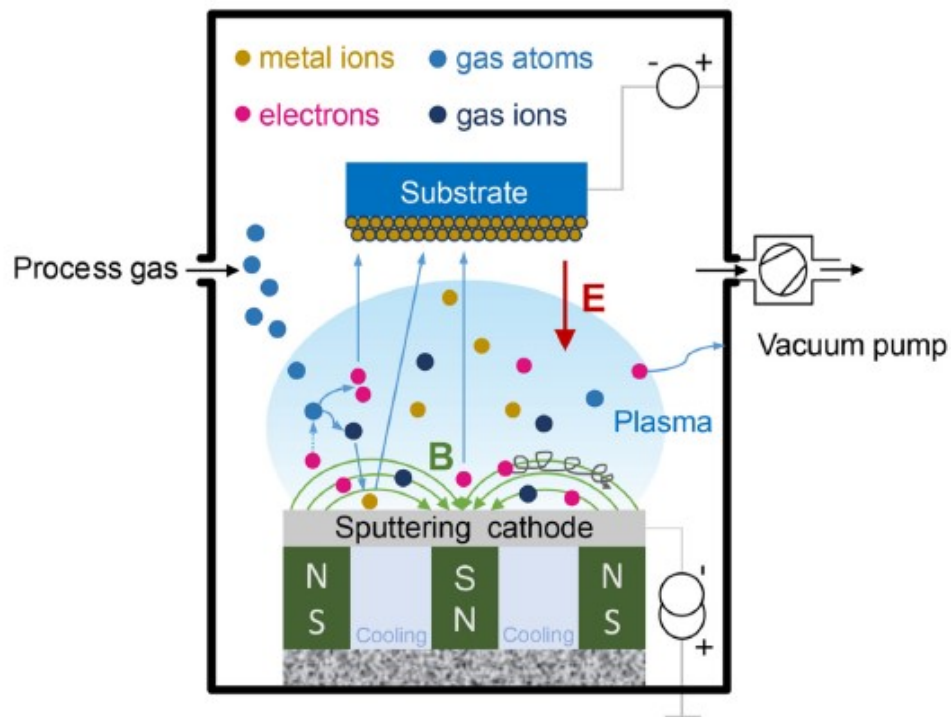


Fonte: SMITH, 1995 *apud* RUAS, (2013)

O processo de *sputtering* é caracterizado pela criação da espécie em fase vapor através do bombardeamento físico da superfície com íons não reativos. Esses íons são acelerados por um potencial, a partir de um plasma, constituído de gases parcialmente ionizados, contendo espécies eletricamente carregadas, permanecendo macroscopicamente neutro (igual número de espécies negativas e positivas). Nesse processo, as moléculas gasosas são dissociadas, os íons carregados positivamente são acelerados para a superfície do ânodo (carcaça) e os elétrons são direcionados para o cátodo (peça e metal a ser depositado). A energia proveniente desse bombardeamento iônico é suficiente para promover o aquecimento das peças e pode intensificar o processo de deposição. Conforme cita Baptista et al. (2018), o uso do *sputtering* é indicado quando os parâmetros como rugosidade, tamanho da partícula ou mesmo estequiometria necessitam ser controlados a fim de garantir as propriedades do filme. A deposição por *sputtering* é um processo cinético, onde a descarga de plasma gera um grande número de átomos que serão depositados. A Figura 3 esquematiza a deposição por *sputtering*. Nela está indicado o campo magnético  $B$ , que direciona os elétrons em uma trajetória espiral, prolongando o tempo de permanência dos mesmos no plasma. Nesse campo os íons são pouco afetados por possuírem uma massa maior que os elétrons, aumentando, dessa forma, a probabilidade de colisão entre elétrons, ocasionando a ionização do gás. O campo elétrico  $E$  acelera o gás ionizado, induzindo o bombardeamento do cátodo,

promovendo a vaporização do cátodo e a condensação das espécies vaporizadas sobre a superfície do substrato, com formação do filme desejado (DENG (2020)). Entre os benefícios desse processo é possível citar a melhor compactação do filme, possibilidade de formação de múltiplas camadas, maior homogeneidade, melhor aderência e menor tensão no substrato por se tratar de um processo mais limpo. Entre as suas desvantagens identifica-se o transporte de contaminações presentes na evaporação e, como consequência, a deposição dessas contaminações no substrato, deteriorando as propriedades mecânicas desejadas. Isso também leva a uma menor taxa de deposição quando comparado com a deposição por arco catódico, o que pode aumentar o tempo de processo.

Figura 3 - Princípio da deposição por *sputtering*.



Fonte: Deng et al. (2020)

Segundo Lain (2014) e Milschi (2016), a produção de filmes PVD possui uma sequência de etapas, descritas abaixo, comum na maioria das técnicas de deposição.

- Limpeza do substrato: trata-se do preparo do substrato por meio de jateamento da superfície para remoção de camadas oxidadas, desengraxantes e banhos de ultrassom, ou ainda por um solvente volátil. Essa limpeza visa eliminar contaminantes, como gorduras, que prejudicam a deposição do filme;

- Vácuo no interior da câmara: essa etapa é responsável pela remoção do ar atmosférico e contaminantes presentes na câmara. Nessa etapa a pressão é reduzida e atinge a pressão de processo ( $10^{-5}$  mbar);
- Bombardeamento iônico: nessa etapa utiliza-se um potencial de Bias superior ao utilizado na etapa de deposição. É injetado um gás inerte, normalmente argônio e íons metálicos, e ocorre a abertura de plasma. Devido ao alto potencial de Bias, haverá a aceleração dos íons de argônio que irão se chocar ao substrato, o que leva à limpeza da superfície do substrato em níveis iônicos, remove finas camadas de óxidos e, dessa forma, melhora a aderência do filme ao substrato;
- Deposição do filme: nessa etapa o potencial de Bias é reduzido, os gases reativos são injetados na câmara e, uma vez que o substrato está polarizado, os íons metálicos e dos gases acetileno e nitrogênio se depositarão por condensação, de forma reativa entre os compostos dos gases como carbono e nitrogênio e os metais de transição ZrCN, TiCN entre outros, formando o revestimento. Nessa etapa é necessária atenção com os parâmetros de temperatura e tensão de polarização para garantir a compactação do filme.

### 3.2 Aplicação de filmes PVD

Existem diversos estudos buscando caracterizar o revestimento feito por deposição física de vapor (PVD) em diferentes aplicações. Hogmark *et al.* (1999) e Daure (2018) estudaram a resistência ao desgaste, atrito, corrosão em revestimentos técnicos, entre outras aplicações para ferramentas de corte. Recentemente aumentou o interesse no âmbito comercial para o segmento de camadas decorativas, unindo a importância do aspecto visual com os benefícios trazidos pela camada PVD. O uso decorativo se deve ao fato da camada PVD permitir a deposição de filmes das mais diversas cores, substituindo os processos de galvanoplastia em segmentos como joias, utensílios domésticos, maçanetas e metais sanitários.

Tendo em vista as aplicações industriais, o processo PVD se mostra importante na substituição de outros processos, uma vez que traz uma camada com alta resistência mecânica e parte de um processo limpo, sem geração de resíduos,

diferentemente do cromo duro, que é uma deposição eletroquímica, gerando resíduos tóxicos, como o cromo hexavalente, já banido em alguns países.

Em ambas as aplicações, existem variáveis que precisam ser controladas durante o processo de deposição, como o potencial de polarização (Bias), a corrente evaporada, a temperatura, pressão e a concentração de gás. Com o intuito de gerar estabilidade, é preciso realizar análises frequentes de camada usando, por exemplo, microscopia eletrônica de varredura (MEV), medições de espessura do depósito com equipamentos de raios-X e, para fins decorativos, é indicado o uso de colorímetros para medição do  $L^*a^*b^*$  do filme depositado, onde o parâmetro  $L^*$  mensura a luminosidade da camada e os parâmetros  $a^*$  e  $b^*$  expressam as quatro cores perceptíveis à visão humana: vermelho, verde, azul e amarelo. Ensaio destrutivos são igualmente necessários para validar características técnicas dos filmes, como resistência ao desgaste, corrosão e riscamento. Neste contexto, é usual utilizar o ensaio de esclerometria linear e o ensaio de pino sobre disco para avaliar a resistência tribológica, assim como ensaios de névoa salina para garantir a proteção contra corrosão desejada.

Dobrzański et al. (2005) estudaram a resistência à corrosão de multicamadas PVD em um substrato de latão para aplicação técnica. Foram analisadas camadas obtidas pela combinação de cátodos de titânio, cromo, molibdênio e zircônio. Em seu artigo foi analisada a resistência à corrosão através das curvas de polarização e MEV. Foi possível observar o aumento da resistência à corrosão com a aplicação de múltiplas camadas PVD. Além disso, foi identificado que o motivo da corrosão são os defeitos apresentados no substrato, como microfissuras e poros, que se propagam para a camada depositada e geram corrosão localizada. Observou-se ainda que poros e trincas ocorrem com maior frequência na deposição de uma única camada. Neste caso, o uso de múltiplas camadas mascara a presença de defeitos e auxilia na resistência à corrosão.

Ao avaliar diferentes camadas e o surgimento de defeitos, Panjan et al. (2009), ressaltaram a importância do preparo do substrato para as características da camada depositada. Esse preparo passa por etapas de lixamento para remover imperfeições, como poros e microfissuras, da camada depositada. Além disso, é importante que o substrato esteja livre de resíduos de óleo ou óxidos na superfície antes da deposição.

A caracterização tribológica do filme está relacionada com o tipo de filme, com a espessura do mesmo e com a ocorrência de defeitos. Sendo assim, filmes mais espessos possuem maior resistência ao desgaste e contra à abrasão. A presença de macropartículas durante a deposição pode interferir na resistência mecânica do filme de acordo com a temperatura utilizada na deposição (ABREU et al. 2014). Outro fator amplamente estudado é o uso de multicamadas para obtenção de filmes com maior resistência mecânica (SANTOS et al. 2013). Segundo Dauere et al. (2017) o uso de multicamadas auxilia na resistência tribológica, uma vez que permite intercalar camadas mais duras com camadas mais finas, aumentando assim a resistência contra quebra do filme, dado que a força aplicada se propaga entre as camadas.

É importante estudar a deposição e crescimento de filmes por PVD para assim minimizar a incidência de defeitos e entregar camadas que atendem as necessidades desejadas. Smith (1995) avaliou todos os parâmetros de processo, como potencial de Bias, temperatura e vazão de gás, bem como as etapas de formação do filme. A partir deste estudo tornou-se possível realizar a produção em escala industrial, voltando a atenção para as etapas de preparo do substrato em etapas prévias do revestimento, como é possível observar em Hurkmans *et al.* (1999) e Kopacz e Schluz (1991).

### 3.3 Aplicações industriais

As principais formas de deposição, em escala industrial, são por arco catódico e *sputtering* ou uma combinação de ambas, variando de acordo com o segmento que será atendido. O uso de arco e *sputtering* em multicamadas é aplicado apenas para camadas técnicas. Já para finalidades decorativas, por se tratar de uma camada fina, o arco catódico é mais utilizado, por apresentar altas taxas de deposição, alta adesão e alta resistência ao desgaste do filme depositado.

Para desenvolver uma produção industrial, diversos fatores precisam ser levados em consideração, desde o preparo do substrato até as etapas do processo de deposição em si.

Antes de iniciar o processo de PVD, é necessário que o substrato seja preparado, buscando minimizar a incidências de defeitos da superfície. Usualmente os substratos são polidos, ou afinados e polidos, para reduzir ao máximo a sua rugosidade, fator que irá ter interferência na camada depositada. No âmbito de fins decorativos, o substrato pode passar por um processo de jateamento, assim o acabamento, após revestimento, apresentará um visual fosco, diferente de acabamentos polidos que apresentam um aspecto brilhante. Mesmo com o processo de jateamento, é necessário um preparo através de processos de afinação/lixamento, o que permite uniformizar o substrato e remover defeitos superficiais como riscos, microfissuras e poros. Em alguns casos é necessário realizar o polimento para que os defeitos de superfície sejam minimizados, deixando a rugosidade apenas por conta do jateamento. Para camadas decorativas não existe uma faixa ideal de rugosidade, esses parâmetros são mensurados apenas pela percepção visual. Nas camadas galvânicas e PVD a rugosidade não é alterada, sendo assim as etapas prévias de preparo do substrato são de extrema importância. Em aplicações decorativas, nas quais o filme de PVD é extremamente fino (menor que  $2\mu\text{m}$ ), é comum a aplicação de uma camada galvânica, de níquel e cromo, para assegurar a resistência contra corrosão. Em alguns casos uma camada de cobre também é aplicada a fim de garantir uma maior proteção e um melhor nivelamento das camadas galvânicas, resultando em uma camada PVD mais bem estruturada.

Após a aplicação do revestimento galvânico é necessário realizar a limpeza dos componentes antes de colocá-los no equipamento de PVD. A limpeza é essencial já que os componentes podem ficar estocados antes do revestimento, o que levaria à oxidação e, assim, a não aderência da camada PVD. Além disso, o simples contato com a peça pode levar resíduos de oleosidade, o que interfere na aderência da camada. A Figura 4 ilustra o sistema de pré-tratamento.

O sistema de tratamento é composto por desengraxantes ácidos e alcalinos equipados com sistemas de ultrassom e intercalados por lavagens em água deionizada, seguidos de mais três lavagens em água deionizada e, por fim, seco em estufa. O uso do ultrassom é imprescindível para garantir a limpeza das peças. A limpeza por ultrassom permite o bombardeamento do substrato removendo camadas de óxidos, resíduos de óleos e outros contaminantes, além de auxiliar na limpeza interna e de regiões de difícil acesso das peças. O transdutor do sistema de ultrassom

produz ondas ultrassônicas no fluido através da variação da frequência emitida. Essa oscilação acarreta a separação do líquido em milhões de partículas microscópicas, pequenas bolhas que caracterizam a cavitação. Essas bolhas bombardeiam o substrato com uma energia enorme, chegando a temperaturas de 5.000 K e pressões de 135 mPa. Porém, devido ao seu tamanho, não danificam a superfície e permitem a remoção de todos os contaminantes como óleos, sujeira e óxidos superficiais. Quanto maior a frequência, mais abrangente é a limpeza. Esse processo para fins de limpeza é considerado uma aplicação de força intermediária, o que permite a limpeza através de um esforço mecânico sem danificar o substrato (NEPPIRAS 1972). Ainda, minimiza a geração de defeitos causados por impurezas no substrato que receberá a deposição, como por exemplo a baixa aderência do filme. A secagem das peças é igualmente essencial para evitar a presença de marcas de água, que podem estar visíveis após o revestimento ou até induzir a defeitos e uma má aderência da camada depositada.

Figura 4 - Linha de pré-tratamento para processos PVD.



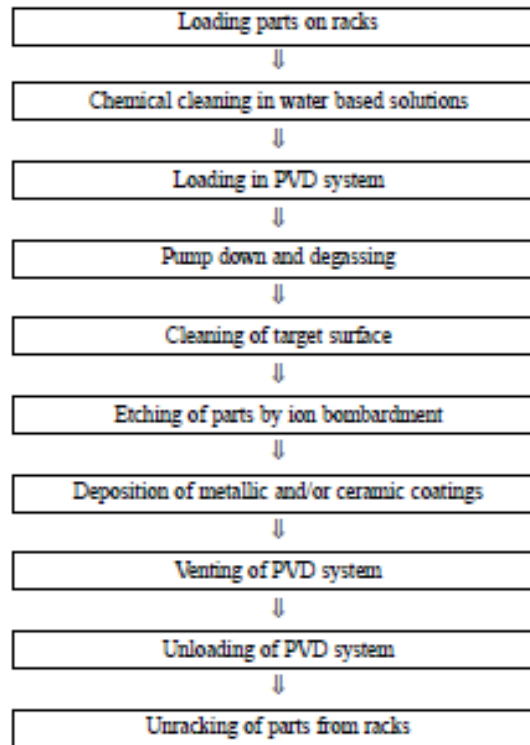
Fonte: Novatec memorial descritivo (2014)

Após a lavagem das peças, deve ser realizada a montagem da mesa. A mesa é composta por espaços para o acoplamento de dispositivos rotativos (*spindle*), onde ficam os produtos. A mesa dessa forma possui os dispositivos rotativos (gancheiras), onde as peças se movem em um sistema rotativo tipo satélite. É necessário evitar o contato da pele humana com a peça após a limpeza, uma vez que a oleosidade da pele se depositará na peça e ocasionará uma má aderência do filme ou até a não deposição do filme na região em houve o contato.



Uma vez que a mesa é colocada no equipamento, inicia-se o processo. As suas etapas estão exemplificadas na Figura 5, sendo que o processo PVD pode ser resumido nas etapas de limpeza da superfície e do cátodo, revestimento e ventilação.

Figura 5 - Etapas do processo

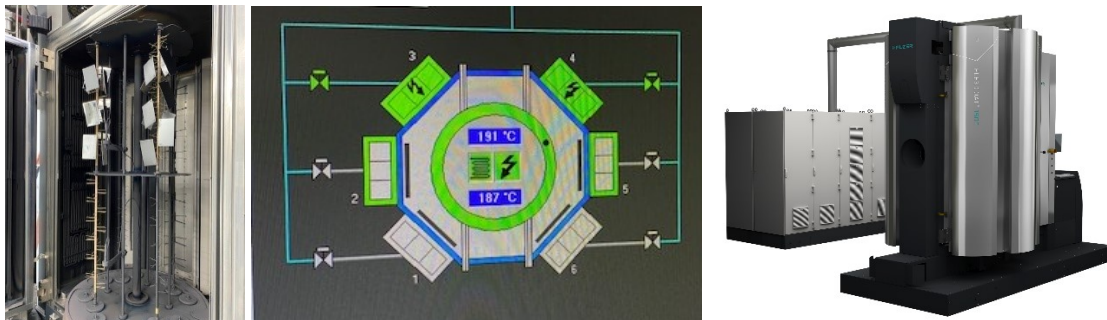


Fonte: Hurkmans et al. (1999)

O processo de limpeza ocorre com um alto potencial de Bias, no qual os produtos serão bombardeados por íons (metálicos/gases), removendo a camada de óxido e outras contaminações do substrato, não removidos na limpeza por ultrassom. Há também a limpeza do cátodo onde uma alta tensão remove a camada de óxido e contaminantes gerados em deposições prévias. A etapa de deposição ocorre com a ativação de todos os cátodos e o uso de gases como nitrogênio e acetileno para realizar a deposição reativa do filme e alcançar a coloração desejada. A Figura 6 apresenta o equipamento PVD Hauzer Flexicoat 1500, o qual possui quatro cátodos para deposição por arco catódico e dois destinados ao *sputtering*, além de mesa rotativa para condicionamento dos substratos. No centro do equipamento é posicionada a mesa rotativa e os cátodos retangulares ficam nas extremidades da máquina, com uma disposição hexagonal.

A rotação do suporte e uma distância de 10 a 15 cm entre os produtos são parâmetros essenciais para um revestimento uniforme em toda a superfície do material. O acetileno tem como principal função o fornecimento de carbono, ocasionando uma reação com os íons metálicos do cátodo (como titânio, zircônio e outros) e levando assim à formação do filme, no qual o carbono é um dos principais responsáveis pela coloração. É possível observar filmes com a mesma composição, TiCN, apresentando diferentes valores de  $L^*a^*b^*$ . Filmes com base de TiCN apresentam valores de brilho ( $L^*$ ) variando de 30 a 67, sendo  $a^*$  variando entre 0,5 e 12 e  $b^*$  variando entre 1,5 e 18, o que caracteriza uma coloração amarela com brilho intermediário, fenômeno explicado pela maior concentração de carbono, proveniente do gás acetileno ou metano depositados (BOUIX E DURMOTIER 2000). Dessa forma, um processo com maior quantidade de acetileno gerará uma camada mais escura, uma vez que a concentração de acetileno aplicada no processo altera a estequiometria do filme, como mostra Milschi (2016). Por último, a etapa de ventilação onde o gás remanescente na câmara após a deposição é diluído, é importante para evitar a contaminação do substrato por uma deposição tardia da camada e auxilia na consolidação do filme.

Figura 6 - Equipamento PVD Hauzer Flexicoat 1500



Fonte: O Autor (2021)

O produto deve atender os seguintes tópicos:

- Cor: medida através de um colorímetro usando os parâmetros  $L^*a^*b^*$ ;
- Espessura da camada: medida por amostragem por raio-x ou ensaios destrutivos;
- Aderência: analisada em termos visuais ou por ensaios destrutivos como o de esclerometria linear (*scratch test*);

- Resistência ao desgaste: avaliado em testes abrasivos como o de esclerometria linear;
- Resistência à corrosão: através de testes em névoa salina (HURKMANS et al. 1999).

Em camadas decorativas, controlar os valores de  $L^*a^*b^*$  é de extrema importância, já que somente assim é possível assegurar a homogeneidade na cor depositada, fator essencial para o acabamento e que garante que produtos compostos por diversas peças estejam em harmonia após a montagem.

Além do controle do processo, Hurkmans et al. (1999) enaltece a importância da logística na produção para um processo em escala industrial. É essencial o fluxo dos componentes, a qualidade dos mesmos e a agilidade para abastecer o processo, evitando, por exemplo, a oxidação dos componentes devido ao grande tempo que os mesmos podem ficar parados em estoque. É importante ressaltar que cerca de 80% dos defeitos em camadas PVD são causados por processos anteriores à deposição, como imperfeições no substrato, defeitos em camadas galvânicas ou uma limpeza inadequada do substrato.

### 3.4 Potencial de Bias

A tensão de polarização, conhecida como potencial aplicado à mesa (Bias), é o potencial aplicado no substrato. Ele permite controlar a estrutura do revestimento, a incidência de defeitos e a taxa de deposição filme. Para buscar uma camada capaz de atender diversas aplicações, o controle desse potencial é essencial.

Ruas (2013) publicou uma revisão sobre o processo PVD e parâmetros que devem ser ajustados para o uso consistente desse revestimento em escala industrial. Segundo ele, o potencial de Bias é indispensável para todas as etapas do processo, podendo ser potenciais de 100V utilizados em etapas de revestimento, de 1000V utilizados na etapa de ativação da superfície (*etching*) e até potenciais com muita energia, chegando a 100KV para implantação iônica. O aumento do potencial de Bias resulta no aumento da energia em que os íons chegam às peças, evidenciando a corrente de Bias. Essa corrente é monitorada pelo equipamento, protegendo-o contra altas correntes, uma vez que pode ser influenciada pela corrente do cátodo,

responsável pela evaporação do metal que será depositado e, também, pela montagem da carga, já que a disposição dos substratos pode resultar em um aumento abrupto da corrente. A montagem da carga e o tipo de peça que será revestida podem ocasionar uma alta captação de íons pela mesa, o que resulta em um aumento da corrente de Bias. Por exemplo, uma carga cheia de componentes pequenos e com geometrias distintas resulta em uma grande área a ser depositada e leva a uma corrente de Bias muito maior do que uma carga com apenas um componente simples e com pequena área no centro da mesa. Uma maneira de controlar isso é avaliar a camada e o método de deposição que se adequa a cada uma dessas cargas.

Para a etapa de revestimento, Ruas (2013) enaltece a importância do controle do potencial de Bias e da temperatura, citado previamente no estudo conduzido por Abreu et al. (2014). O equipamento de PVD pode conter até seis cátodos e o acionamento de todos os cátodos para o revestimento cria uma preocupação ainda maior no controle do processo, pois poderá haver uma variação grande dentro da câmara, ocasionando, caso não controlado, oscilação na camada depositada. O potencial de Bias durante o revestimento é relativamente baixo, entre 50 e 150 V (enquanto na etapa de *etching* chega 1000 V), porém uma vez que todos os cátodos estão ligados, haverá uma corrente alta que necessita controle para não comprometer o rendimento da carga. Esta alteração se dá devido à quantidade de íons que chega nos substratos e o acúmulo de cargas que ocorre no equipamento. Além disso, fatores como a corrente do cátodo ou até um “curto-circuito” nas peças também podem gerar o aumento na corrente.

Buscando entender a influência do Bias nas propriedades tribológicas e na tensão do filme, Tillman et al. (2012) publicaram um artigo avaliando o filme formado em diferentes tensões de Bias. Análises foram feitas em tensões negativas de 50, 100 e 150V, mantendo a temperatura constante, caracterizando as propriedades mecânicas da camada formada através de ensaios de dureza em um nanoindentador e em testes de pino sobre disco. Durante os ensaios foi possível observar que o potencial de Bias possui relação direta com a espessura do filme, obtendo camadas na ordem de 4,6  $\mu\text{m}$  com um potencial de 50 V e 3,9  $\mu\text{m}$  com potenciais mais altos. Esse fenômeno se dá pelo fato de que o impacto dos íons no substrato gera uma energia cinética na superfície e, em potenciais mais altos, os íons se chocam com o substrato, mas não se depositam (*re-sputtering*), o que dificulta o crescimento do filme.

Foi observado um aumento de tensão residual de tração e dureza com o aumento do potencial de Bias, gerando micro trincas na camada.

É possível correlacionar o Bias com a compactação do revestimento, o que resulta em uma maior dureza do filme formado, uma vez que quanto maior o potencial, maior a força de colisão dos íons e, assim, maior a dureza e compactação da camada. Uma maior intensidade de Bias permite alterar a estrutura do filme formado, passando de colunar para nanoestruturada, característica explorada em filmes técnicos onde é necessária uma dureza elevada da camada. Já em filmes decorativos essa característica é pouco explorada, pois o foco principal dessa aplicação é a coloração do filme. Sendo assim, concluiu-se que há uma relação entre o potencial de Bias e a camada formada, desde parâmetros como resistência tribológica até a espessura da camada, o que torna necessário determinar o potencial ideal para cada aplicação.

Também fica evidenciada a necessidade de controle do Bias para qualquer aplicação de filme PVD. O Bias trará interferência desde as etapas de preparo do substrato até a formação do filme, podendo auxiliar ou prejudicar a topografia do filme formado, variando entre colunar para um potencial menor até nanoestruturado para potenciais mais altos, até a sua aderência. É preciso controlar o potencial para minimizar a incidência de defeitos, garantir as propriedades tribológicas e alcançar a coloração desejada. Os equipamentos permitem realizar o acompanhamento do Bias para garantir a qualidade do filme e controlar o bombardeamento de íons até mesmo em superfícies isolantes, como mostrou Yate et al. (2009), onde para controlar o Bias em revestimentos de substratos isolantes, inseriu um substrato metálico na mesa de revestimento para avaliar o potencial. Através desse substrato foi possível controlar o bombardeamento de íons e garantir a qualidade do filme depositado, sendo a principal alternativa para deposição em materiais isolantes.

### 3.5 Microestrutura

A estrutura do filme é importante para conferir a ele propriedades desejadas nas aplicações. Antunes (2004) publicou uma revisão sobre filmes em nitreto de titânio, descrevendo as peculiaridades desse tipo de filme. Em seu estudo os filmes foram depositados por arco, com espessuras superiores a 3  $\mu\text{m}$ . Ele conclui que processos

PVD inevitavelmente produzem filmes porosos, o que causa uma fragilidade frente à corrosão localizada.

Skoric et al. (2004), utilizou microscopia eletrônica de varredura para avaliar camadas de TiN. Seu estudo mostrou que as camadas possuem morfologia colunar com a presença de poros e que regiões planas do substrato resultam em formação de filmes com grãos maiores. É importante estabilizar o processo para garantir uma regularidade no tamanho dos grãos, já que esta diferença interfere no crescimento da microestrutura e forma uma camada menos homogênea. Para isso, Korhonen (1994) cita que ao aumentar a densidade de corrente e reduzir o potencial de Bias ocasiona uma taxa de deposição mais lenta, porém com isso foi possível alterar a estrutura colunar para nano estruturada e assim alcançar uma maior proteção contra corrosão.

Os parâmetros utilizados no processo influenciam a cristalização da camada, o que interfere na proteção contra a corrosão. Fatores como a temperatura e a corrente de plasma (Bias), caso não sejam controlados, modificam a cristalização e prejudicam a formação do filme, fato esse que reduz a resistência contra corrosão de filmes de TiN. Um exemplo é o aumento brusco da temperatura do cátodo, que gera a evaporação de partículas maiores na superfície dos cátodos e ocasiona defeitos pela presença de *droplets* no filme. Para isso é necessário evitar uma variação na temperatura para garantir a uniformidade do filme. A presença de micro vazios no filme durante a sua cristalização induz a corrosão por pite. O aumento da temperatura dos substratos durante a etapa de deposição pode, inclusive, induzir a difusão do Cr e Mo, em substratos de aço inoxidável, acelerando uma corrosão por deslocamento galvânico, fator recorrente na deposição de camadas mais espessas, principalmente em aplicações sobre ferramentas utilizando aço inox como substrato. A difusão do Cr e Mo ocorre devido à alta temperatura do processo utilizada em deposição de filmes espessos. Esta difusão acarreta na redução da resistência à corrosão em aços inoxidáveis (ANTUNES 2004). Desta forma é necessária precaução não só na escolha do filme, mas também em sua deposição, visto que o filme de TiN pode ter resistência à corrosão prejudicada devido a fatores que interferem no crescimento do filme, como a presença de micro vazios ou a difusão de compostos da liga do substrato que levam à corrosão por deslocamento galvânico.

É importante, também, analisar a nucleação, que se trata da primeira etapa de crescimento do filme, onde os primeiros átomos do revestimento desejado chegam ao

substrato. Os átomos, bem como o substrato, possuem uma energia, sendo assim o encontro do átomo no substrato resulta em três possíveis fenômenos. O primeiro deles é a reflexão imediata, ou seja, o átomo não é adsorvido no substrato e retorna para o ambiente do plasma. O segundo fenômeno é a re-evaporação, onde o há a adsorção do átomo no substrato, porém o mesmo acaba retornando para o plasma, não gerando a formação do filme. O terceiro fenômeno é a condensação na superfície. Como citado anteriormente, os átomos possuem uma energia cinética e a perda dessa energia não imediata gera uma mobilidade do átomo na superfície, nesse momento eles são chamados de adátomos. Os adátomos condensam devido à perda de energia causado pela reação química com outros adátomos ou com a superfície. Fatores como a energia de bombardeamento e temperatura podem interferir diretamente na energia dos átomos e, como consequência, na nucleação. Regiões como contorno de grãos, ranhuras e imperfeições na superfície tendem a se tornar preferenciais para a nucleação (Martin, 2005 *apud* Milschi 2016).

A deposição do filme segue uma sequência de 6 etapas, sendo elas: adsorção de átomos e moléculas na superfície do substrato; difusão desses átomos e moléculas em uma região próxima ao filme; reação entre as espécies adsorvidas e as partículas próximas ao filme; nucleação que resulta no crescimento inicial do filme; desenvolvimento da estrutura; interações por difusão no filme (Thornton, 1995 *apud* Ruas, 2013).

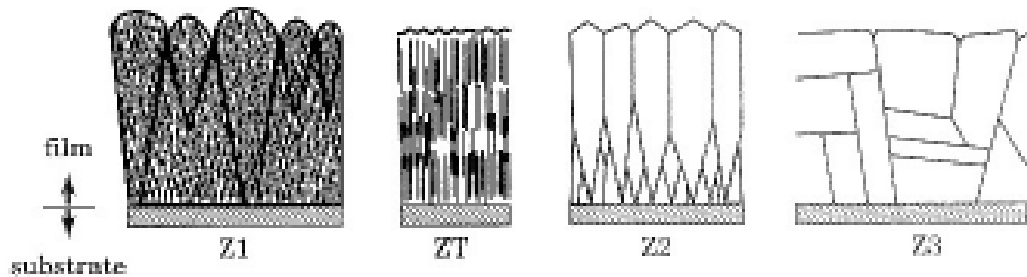
Avaliando o desenvolvimento da estrutura, é possível separar esse processo em quatro zonas básicas de formação, correlacionando com a diferença entre a temperatura do substrato e a temperatura de deposição do filme  $T_s/T_m$  em K (KAISER, 2002), sendo elas:

- Z1:  $T_s/T_m < 0,3$  Devido à baixa temperatura do substrato é uma zona de baixa mobilidade, as admoléculas não se movimentam pela superfície do substrato e se depositam imediatamente após o contato com a superfície. É uma camada porosa, com grãos finos, desordenados e presença de espaços vazios;
- ZT: chamada de zona de transição. Nesse caso existem defeitos como em Z1, porém sem a presença de vazios;
- Z2:  $0,3 < T_s/T_m < 0,5$  representa o processo de difusão. Ocorre com uma energia de ativação entre 0,1 e 0,3 eV. Nessa zona a estrutura colunar é obtida;

- Z3:  $T_s/T_m > 0,5$  gera o recozimento do filme durante a deposição. Ocorre com uma energia de ativação superior a 0,3 eV. Nessa zona os cristais são equiaxiais e isotrópicos.

A Figura 7 representa as quatro zonas básicas de formação.

Figura 7 - Características das quatro zonas estruturais básicas



Fonte: Adaptado Smith, (1995) *apud* Ruas, (2013)

Ruas ressaltou também que as quatro zonas não se formam em todos os materiais. Não há uma transição abrupta entre as zonas pois as mesmas variam de acordo com o substrato e a espessura do filme. Já a topografia varia de acordo com a energia e ângulo de deposição e, em filmes amorfos, não existe uma cristalinidade que define o contorno de grão.

Fatores de processo influenciaram diretamente no crescimento da camada e em suas características. Sendo assim, é preciso estar atento à homogeneidade do gás em toda a câmara, além de analisar a estabilidade da temperatura, o posicionamento do substrato frente ao cátodo e a intensidade da corrente de Bias.

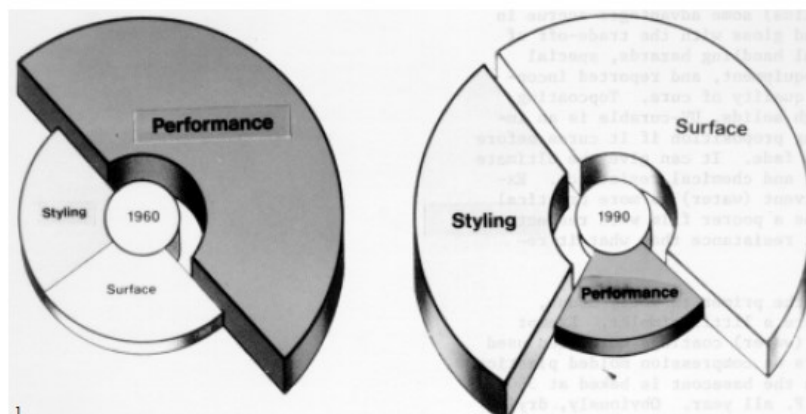
### 3.6 Revestimentos decorativos

O interesse por camadas decorativas é uma realidade na sociedade atual há mais de três décadas, como mostra a Figura 8, publicada por Kopacz et al (1991). Segundo ele, a busca por revestimentos decorativos se mostra presente em vários campos da indústria, que procuram diversidade nos revestimentos para atender as demandas do mercado. Com foco apenas em revestimentos metálicos, é possível



encontrar ao nosso redor uma vasta gama de artigos revestidos por pintura, metalização, camadas galvânicas, PVD, entre outros. O uso dessas camadas pode trazer, além do apelo decorativo, resistência mecânica ou até mesmo resistência à corrosão, como é o caso das camadas galvânicas. A determinação do melhor revestimento é uma tarefa na qual deve ser levada em conta sua aplicabilidade, como no caso de relógios de pulso. Processos como PVD por *sputtering* são de grande uso para esta finalidade, uma vez que, além do aumento da resistência e dureza da camada, podem trazer uma grande variedade cores, como por exemplo derivados de dourado, preto etc. Para a deposição de camadas decorativas é importante o controle do processo e preparo dos substratos para garantir a integridade da camada, tópicos que serão discutidos adiante.

Figura 8 - Motivos para o uso de revestimentos.



Fonte: Kopacz, (1991)

Segundo Bouix e Dumortier (2000), a primeira aplicação de PVD como camada decorativa foi na década de 80, utilizando Nitreto de Titânio para confecção de filmes dourados. Camadas PVD podem ser utilizadas na confecção de relógios, joias, maçanetas, metais sanitários, equipamentos automotivos e outras aplicações. Óxidos metálicos, nitretos e carbetos são frequentemente utilizados, permitindo uma vasta combinação de cores. A Tabela 1 exemplifica algumas combinações de cores partindo de misturas gasosas e metais depositados, utilizando camadas simples ou múltiplas. É importante ressaltar que a rugosidade da camada PVD seguirá a rugosidade do substrato, frisando assim a importância do preparo do substrato para a aplicação do PVD. Em geral, camadas decorativas estão na faixa de 0,5 a 1,2  $\mu\text{m}$  e permitem a combinação de alvos metálicos e gases reativos, para gerar diferentes colorações.

Cor e brilho são os aspectos mais importantes em camadas decorativas e, para garanti-los, utiliza-se o padrão  $L^*a^*b^*$  para sua medição, como mostra a Tabela 2.  $L^*$  está relacionado com a medição do brilho,  $a^*$  corresponde ao balanço entre vermelho (+) e verde (-),  $b^*$  representa o balanço entre amarelo (+) e azul (-).

Tabela 1 - Coloração de camadas PVD

Tipo	Composição	Coloração
Nitretos	TiN	Dourado → Marrom
	ZrN	Amarelo → Verde
	Cr <sub>2</sub> N, CrN	Marrom metálico
	TaN	Azul → Cinza
	(Ti,Al)N (Ti,Zr)N	Ouro → Azul escuro Dourado
Carbetos	TiC	Cinza claro
	TiC/NC	Cinza escuro
	TaCx	Amarelo → Marrom
	SiC	Preto
Carbonitretos	TiCxNy	Ouro vermelho → Violeta
	ZrCxNy	Prata → Ouro → Violeta
	(Ti,Al)CxNy	Roxo
Óxidos	TiO <sub>2</sub>	Cinza claro → Azul
	Cr <sub>x</sub> O <sub>y</sub>	Cobre → Verde escuro
Oxinitretos	(Ti,Al)O <sub>x</sub> N <sub>y</sub>	Marrom → Azul escuro
	TiO <sub>x</sub> N <sub>y</sub>	Transparente → Preto

Fonte: Bouix e Durmotier, (2000)

Tabela 2 - Relação  $L^* a^* b^*$  de diferentes cores

Coulour reference	Chemical Composition	Spec values *		
		L*	a*	b*
Gold ®	Ti N + Au	86	4.6	27.5
Rose ®	Ti C N + Au	83	6.6	19
Anthracite ®	TiCN	47	0.5	1.5
Noir ®	Ti C N	42	1	3
Argent ®	Cr N	81	-0.5	0.8
Acier ®	Ti	75	1	5.8
Aubergine ®	Ti Al N	46	3	0
Marron ®	Ti Al N	50	4.8	1
Bronze ®	Ti CN	55	10	10.5
Cuivre ®	Ti CN	60	12	18
Bleu ®	Ti Al N O	45	-3	-13
JauneEco ®	Zr N	77	1.5	6.3
Titane ®	Ti CN	67	1.3	6.3

Fonte: Bouix e Durmotier, (2000)

Em seu estudo de filmes decorativos Abreu et al. (2015) enfatiza outros aspectos buscados hoje para camadas decorativas, além do caráter visual. Entre as aplicações destacam-se a ação bactericida, as tecnologias não poluentes e a resistência ao riscamento que filmes PVD podem acrescentar. Graças a essa resistência, esses filmes têm ganhado mercado para aplicação em maçanetas, metais sanitários e utensílios domésticos, uma vez que podem prolongar a vida útil do produto. Filmes de TiO<sub>2</sub>, por exemplo, são utilizados devido a sua boa aderência, durabilidade e resistência a testes abrasivos. Para essas aplicações uma camada homogênea e com baixa presença de defeitos é de suma importância. Assim, é necessário garantir a temperatura e os demais parâmetros do processo, como o uso de termopares próximos ao substrato que auxiliam no controle de temperatura e garantem a menor formação de *droplets*, assegurando as propriedades mecânicas da camada para se obter um bom resultado.

### 3.7 Defeitos em camadas PVD

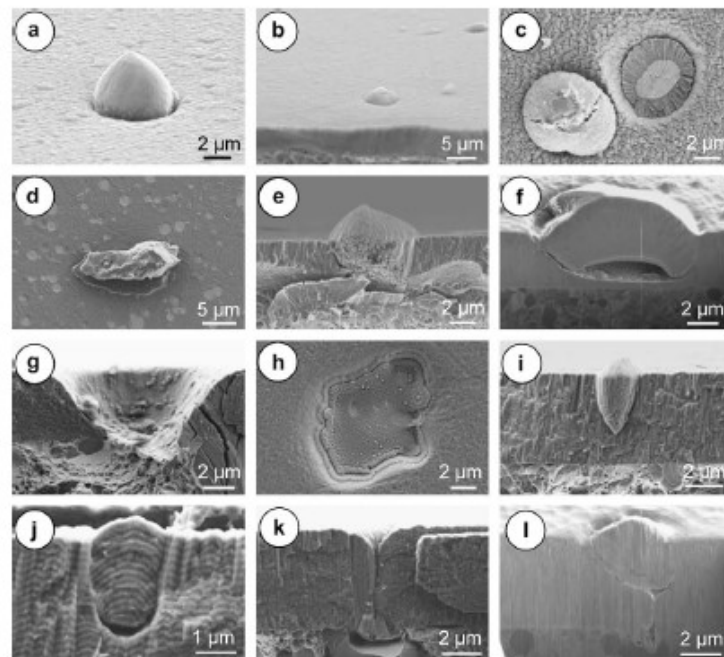
Para entender melhor as camadas PVD e explorar da melhor forma seus benefícios, é necessário explorar a causa de seus defeitos e seus efeitos em termos de aderência do filme, resistência ao riscamento e contra a corrosão das camadas depositadas.

Alguns estudos descrevem o crescimento dos defeitos vindos do substrato para entender o crescimento do filme e as limitações do processo. Panjan et al. (2009) tratou os principais defeitos e suas causas, o que auxiliou no entendimento da formação dos filmes e na importância de seus tratamentos. Entre os principais defeitos citados estão os poros, formações cônicas e os vales. Segundo Panjan, os fatores que mais interferem na formação de defeitos são a limpeza da câmara, a etapa de limpeza iônica, uso de *Shields* em torno dos cátodos e a superfície do substrato. O processo de limpeza é comum em todos os revestimentos PVD, pois garante uma deposição uniforme e minimiza a incidência de defeitos no filme depositado. Esses defeitos podem impactar na dureza e rugosidade do filme e, muitas vezes, ocorrem devido à incorporação de macropartículas no processo de deposição. A Figura 9

representa alguns dos principais defeitos encontrados em filmes PVD, obtidos através de imagens de MEV. Estes são:

- Defeito em forma de flocos: podem ser gerados pela presença de uma aspereza ou contaminação na etapa de deposição, Figura 9-c;
- Formação de cratera: também ocasionada por uma contaminação no processo de deposição, porém se diferencia por gerar uma depressão na camada depositada, Figura 9g;
- Defeito tipo cone: gerado por partículas finas entre 100 e 400 nm que são arrastadas para o substrato através das forças eletromagnéticas, gerando uma imperfeição no filme, Figura 9-i;
- Defeito em forma de pite: são ocasionados por pites no substrato, na qual a deposição se dá preferencialmente pelas superfícies uniformes e não há uma deposição uniforme sobre esses pites, Figura 9-k;
- Defeito em forma de *microdroplets*: resultante do processo de arco catódico, quando há a evaporação do cátodo gerando *droplets* e esse, por sua vez, é carregado até o substrato, ocasionando o defeito, Figura 9a.

Figura 9 - Defeitos em filmes PVD (a) macro partículas; (b) superfície irregular; (c) floco ou nódulo; (d) contaminação no processo de deposição; (e,f) floco; (g,h) crateras; (i,j) defeito tipo cone; (k,l) pites



Fonte: Panjan et al. (2009)

Em um novo estudo, Panjan et al. (2011) exploram o efeito da densidade da camada, ou seja, a espessura e a compactação da camada, sobre o crescimento dos defeitos. Nessa análise, observaram que a densidade da camada não minimiza a incidência de defeitos do substrato, além de sofrer influência de contaminações da carga. Panjan ressalta a importância de evitar a turbulência do gás com o controle das bombas de vácuo e o processo de ventilação, uma vez que essa etapa pode acarretar o arraste de partículas indesejáveis, provenientes de uma limpeza insuficiente da câmara, para o substrato durante a deposição ou após, no caso da etapa de ventilação, uma vez que essas partículas estarão energizadas. Nesse estudo é possível observar que os defeitos são ocasionados, principalmente, por impurezas no processo de deposição. A fim de reduzir a incidência de defeitos uma alternativa é alterar os parâmetros do filme para otimizar a densidade da camada. Outro fator relevante é que a presença de defeitos no filme é responsável pelo processo de corrosão por *pitting* no filme depositado e no substrato. Para um melhor controle do processo é necessário garantir a limpeza frequente da câmara, a pureza dos gases utilizados no processo, evitar a turbulência e utilizar *Shields* nos cátodos a fim de minimizar a deposição de partículas na câmara que podem se tornar contaminantes

nas próximas deposições. As partículas presentes na câmara se depositam no substrato através de forças eletrostáticas, que são muito mais fortes que a força gravitacional em micropartículas. Essas partículas interferiram diretamente na formação do filme, prejudicando a etapa de nucleação, o que gera defeitos na camada formada e compromete sua resistência contra corrosão, uma vez que irá ocorrer a corrosão por *pitting* nos pontos em que apresentarem defeitos na camada.

Ao abordar a produção em massa de camadas decorativas por PVD, Hurkmans (1999), deixa clara a interferência de defeitos e a necessidade do preparo do substrato. Além das impurezas presentes na câmara, o responsável pela integridade da camada a ser depositada é o substrato. Algumas boas práticas devem ser adotadas antes do processo PVD, como o polimento do substrato e a limpeza química, com desengraxantes ácidos e alcalinos seguidos por lavagens em água deionizada e secagem em estufas. O polimento auxilia na remoção de defeitos invisíveis a olho nu, além de garantir uma pequena rugosidade do filme depositado. A limpeza química é imprescindível na remoção de óxidos formados no substrato e impurezas, como marcas de contatos. Já a secagem é necessária uma vez que manchas de água também interferem no processo de deposição. Após a limpeza, os componentes devem ser manuseados com luvas para evitar o contato com a pele. Uma vez no equipamento, antes do processo de deposição, é realizada a limpeza do cátodo e o bombardeamento iônico do substrato para garantir que não haja a presença de óxidos e auxiliar na deposição do filme desejado.

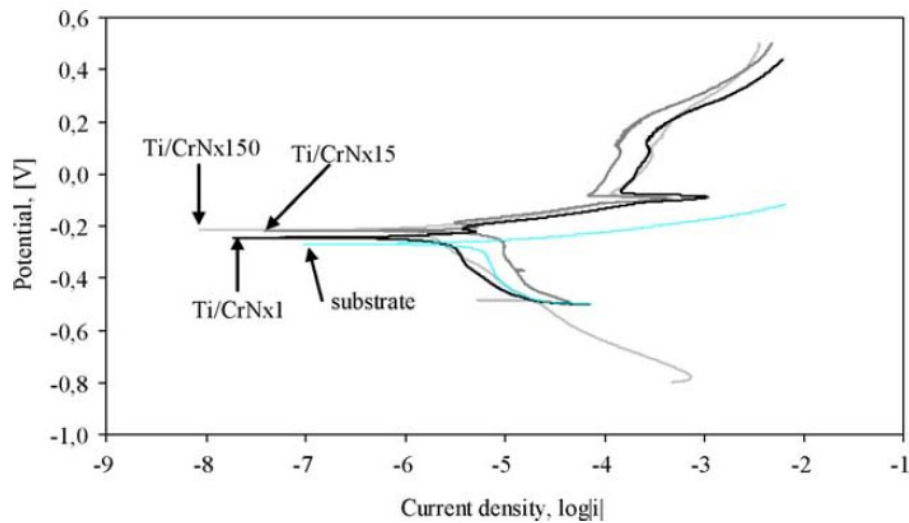
### 3.8 Corrosão em filmes PVD

Resistência à corrosão é uma das características mais procuradas em filmes voltados para o segmento decorativo. Processos como a galvanoplastia são utilizados há décadas buscando, além do aspecto decorativo, garantir resistência à corrosão para produtos dos mais diversos segmentos. Camadas PVD buscam atender também essa demanda, sendo muitas vezes depositadas sobre filmes eletrodepositados por processos galvânicos, como camadas de cobre, níquel e cromo, para garantir a resistência ao desgaste e riscamento, além de enriquecer o aspecto visual do componente.

Filmes PVD para melhorar a resistência à corrosão são usados não apenas em filmes decorativos. Existem diversos casos de filmes com alta resistência contra corrosão, como o caso do Titânio, para melhorar a resistência de próteses e ferramentas.

Dobrzański et al. (2015) publicaram um artigo investigando a resistência à corrosão de multicamadas PVD em um substrato de latão. Em seu estudo é citada a vantagem do PVD frente aos revestimentos galvânicos, uma vez que, além da resistência à corrosão, entrega resistência ao desgaste e uma maior dureza da camada. O fato das camadas PVD, como titânio, em geral serem mais resistentes à corrosão do que o substrato, no caso de aços ou ligas de cobre e zinco, garante essa proteção e, para isso, é de extrema importância que a camada não apresente defeitos, uma vez que uma pequena falha de revestimento pode acelerar a corrosão do substrato. A maioria dos filmes apresentam poros e uma estrutura colunar, o que potencializa a probabilidade de defeitos. Dado esse fato, o uso de multicamadas minimiza a presença de poros e auxilia na proteção, já que o filme PVD, por possuir um maior potencial eletroquímico, age como uma barreira contra corrosão. Porém, caso haja uma falha no revestimento, como um risco ou uma imperfeição na camada, a corrosão se dará de forma acelerada visto a diferença de potencial entre o filme e o substrato. Analisando a curva de polarização dos componentes, a Figura 10 mostra que a corrente de corrosão do material depositado é menor que a do substrato, assegurando assim a proteção. Os filmes PVD estudados auxiliam na proteção contra corrosão caso tenham poucos defeitos.

Figura 10 - Curvas de polarização de camadas Ti/ZrN em uma solução 1 M de HCl.



Fonte: Dobrzański et al. (2015)

Dauere et al. (2017) publicou um estudo semelhante, avaliando as vantagens de camadas PVD em termos de resistência à corrosão. Diferente do estudo anterior, Dauere afirma que o uso de multicamadas não possui relação com a resistência à corrosão e sim com a resistência tribológica, uma vez que um filme com mais camadas não elimina a presença de defeitos nem a presença de estrutura colunar. O uso de multicamadas aumenta a resistência tribológica pois permite a alternância entre camadas mais duras e mais macias, o que aumenta a resistência em termos quebra, já que a força aplicada se propaga entre as diferentes camadas aumentando a resistência. Em seu artigo, os melhores resultados de resistência à corrosão ocorreram em camadas com menor rugosidade, uma vez que essas possuem menor incidência de defeitos. Dauere estudou superfícies com três rugosidades diferentes, sendo elas: lixada ( $R_a = 126 \pm 8$  nm); lixada com lixa 1200 ( $R_a = 78 \pm 12$  nm); e a menos rugosa foi a superfície polida ( $R_a = 12 \pm 4$  nm). Essa conclusão foi possível após análises microscópicas do produto e testes em câmaras de névoa salina neutra, permitindo avaliar que a corrosão não se dá no filme em si, e sim no substrato. Dessa forma, afirma-se que caso o filme não apresente uma barreira satisfatória, a corrosão ocorrerá de forma localizada no substrato. O desempenho das camadas depositadas em superfícies polidas foi superior nos testes de névoa salina, reforçando a hipótese de que superfícies menos rugosas apresentam menor incidência de defeitos, tornando-as assim mais resistentes à corrosão. O polimento reduziu a incidência de defeitos no substrato, tornando-o mais uniforme e reduzindo a presença de picos e

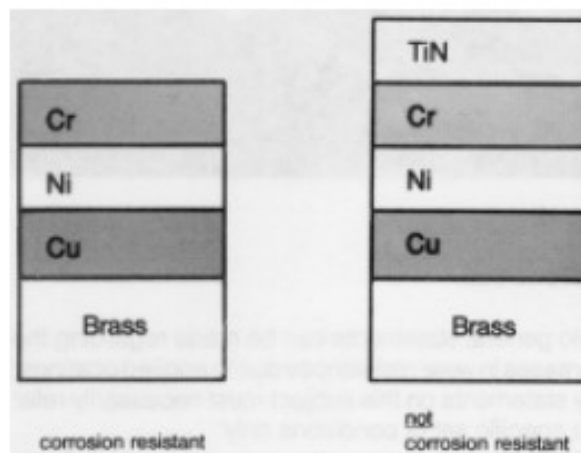


vales causados por defeitos superficiais como trincas ou imperfeições no material. Com isso, é possível depositar um filme mais uniforme, o que resulta em uma melhor barreira contra a corrosão. Outro ponto importante é que a corrosão se deu no substrato e não no filme, fato que ressalta a importância de uma deposição uniforme, visto que a presença de defeitos, em ensaios acelerados, resulta na corrosão do substrato. A corrosão ocorre devido à diferença de potencial entre o filme e o substrato, fato esse que caracteriza uma corrosão por deslocamento galvânico.

Kopacz e Schluz (1991) também estudaram a resistência à corrosão de filmes PVD, explorando a aplicação em camadas decorativas em processos industriais. Além de tratar dos cuidados necessários no preparo do substrato, eles dividiram a resistência à corrosão de acordo com o tipo do substrato, separando em substratos resistentes e substratos não resistentes à corrosão. Filmes PVD em substratos resistentes à corrosão dependem das características do substrato, como o acabamento da superfície e presença de defeitos. Sendo assim, a camada PVD auxiliará principalmente na dureza e no acabamento do produto, já a proteção contra corrosão se dará por parte do substrato. A presença de contaminações no filme depositado favorece a ocorrência de corrosão em testes agressivos, como a câmara de névoa salina, ou ainda pela diferença de potencial entre o filme e o substrato, gerando uma pilha galvânica entre os poros e dando origem ao ataque nesta região. Uma camada PVD em um substrato não resistente à corrosão demanda cuidado em seu preparo e na deposição do filme. Diferente de outros estudos, Kopacz e Schulz (1991) avaliaram a resistência à corrosão do filme PVD em um substrato que passou por um processo galvânico. Nesse caso um substrato de latão recebeu camadas galvânicas de cobre, níquel e cromo, tornando-se assim resistente à corrosão. Porém, após a aplicação de um filme de nitreto de titânio, os efeitos da corrosão apareceram, como indica a Figura 11. Esse fato ocorre devido ao cromo ( $E^0 = -0,744$ ) possuir um potencial eletroquímico menor do que o níquel ( $E^0 = -0,257$ ), ocasionando a oxidação do cromo por toda a sua extensão, porém em uma taxa baixa. Como o produto de corrosão do cromo é imperceptível não afeta a percepção visual. Ao adicionar o nitreto de titânio ( $E^0 = -1,630$ ), o qual possui um alto potencial eletroquímico, haverá também uma grande diferença de potencial entre ele e o cromo, amplificando assim o efeito da corrosão, fator que pode comprometer o acabamento da camada e a resistência do componente. Após essas análises, é de extrema importância avaliar a aplicação

do componente, para assim determinar a viabilidade da camada depositada, o preparo do substrato e uma eventual camada anterior ao PVD, como no caso do níquel, pois caso exista um defeito que permita a permeabilidade de um líquido, eletrólito, entre o os filmes de diferentes potenciais eletroquímicos, haverá uma corrosão por deslocamento galvânico no filme base, se propagando assim para o substrato .

Figura 11 – Estrutura de substratos de latão revestidos com camada galvânica com e sem revestimento PVD



Fonte: Kopacz e Schulz, (1991)

Como é possível observar nesses estudos, para buscar uma camada resistente à corrosão será preciso se atentar ao preparo do substrato e minimizar ao máximo os defeitos no revestimento PVD, a fim de evitar que o meio condutor se coloque entre o filme e o substrato, o que resulta na corrosão por deslocamento galvânico. Além disso, é necessário avaliar o potencial eletroquímico dos revestimentos e substratos, para assim entregar a resistência desejada.

### 3.9 Resistência tribológica

Revestimentos por deposição física de vapor têm sido utilizados em diversas aplicações técnicas por oferecerem uma camada dura e resistente ao desgaste. Essa aplicação foi vastamente estudada em caráter técnico, para uso em moldes e ferramentas, porém suas vantagens em camadas decorativas foram pouco exploradas e não se sabe ao certo todos os benefícios nesse tipo de aplicação. Santos et al. (2003) publicaram um artigo sobre as características tribológicas de camadas PVD

em ferramentas de corte. Em seu estudo foram avaliadas quatro camadas diferentes e observados os benefícios trazidos por esses revestimentos. Revestimentos de TiN e TiCN são amplamente utilizados com o objetivo de aumentar a resistência ao desgaste abrasivo de ferramentas, uma vez que entregam alta resistência ao desgaste em temperaturas elevadas, características buscadas em ferramentas de corte. Outros benefícios encontrados nessas camadas são resistência ao atrito, propriedades lubrificantes e resistência à abrasão e à corrosão, como citado previamente.

Zhang *et al.* (2002) publicou um estudo sobre a resistência tribológica de nanocompósitos, depositando um filme de (TiCr)CN por *sputtering*, a fim de avaliar sua dureza e resistência tribológica, buscando uma maior performance para uso em ferramentas. As camadas à base de cromo (como CrN) são utilizadas pela sua resistência ao desgaste, corrosão e presença de trincas, fato importante para revestimentos com objetivo lubrificante, altamente utilizados na indústria automotiva. A utilização do titânio em conjunto com o cromo auxilia na resistência tribológica, e contra corrosão, uma vez que o titânio minimiza a incidência das trincas, tornando a camada mais dura e resistente (Surviliene *et al.* (2002)). Zhang concluiu que a camada de (TiCr)CN apresentou uma dureza superior em comparação a camada de TiCN, além de observar uma redução no coeficiente de atrito do filme e melhora na resistência contra o desgaste.

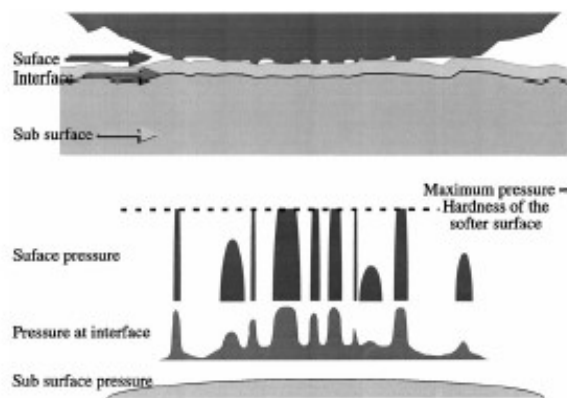
Santos, em seu estudo, explorou diversos testes mecânicos nas diferentes camadas para determinar qual se adequa melhor em cada tipo de esforço mecânico, avaliados por teste de perfuração, teste com microesfera abrasiva e teste ao desgaste abrasivo. Foi observado que os fatores que mais influenciam nas propriedades mecânicas da ferramenta são o acabamento, o uso ou não de multicamadas e espessura da camada. O acabamento da ferramenta antes da deposição é essencial para minimizar a incidência de defeitos e garantir uma camada mais robusta. Outra observação foi a necessidade de determinar a camada ótima para cada aplicação, uma vez que a espessura ideal pode variar. Foi possível concluir que multicamadas TiN/TiAlN, em comparação a filmes com apenas uma camada, apresentam uma melhor resistência a testes de perfuração, além de serem o melhor tipo de camada em termos de resistência mecânica, visto que houve um bom rendimento ao desgaste mesmo em temperaturas elevadas.

Um dos poucos estudos sobre resistência tribológica em camadas decorativas foi feito por Abreu et al. (2014) avaliando filmes de  $\text{TiO}_2/\text{Au}$ . Em seu estudo foram conduzidos ensaios de resistência ao desgaste e ao atrito, realizados com um tribômetro de disco sobre pino com o auxílio de um microscópio eletrônico de varredura. Já para avaliar a rugosidade do filme foram feitas análises em um microscópio de força atômica. Avaliando a composição do filme, não foram identificadas diferenças estequiométricas variando a temperatura, porém com temperaturas mais altas (500 °C), partículas maiores foram detectadas, provavelmente devido à formação de *clusters*. A presença de partículas maiores prejudica a formação do filme, levando a problemas de aderência, aumentando a incidência de defeitos e, como consequência, torna o filme mais frágil em testes mecânicos. Com isso, concluiu-se que temperaturas intermediárias (300 °C) levaram a uma menor rugosidade e maior resistência ao teste de pino sobre disco, uma vez que o filme apresentou uma camada mais homogênea e com menor incidência de defeitos, fato esse ligado a menor formação de *droplets* em uma temperatura menor e em uma menor corrente no cátodo.

Uma revisão interessante sobre a avaliação de camadas com fins tribológicos foi escrita por Hogmark et al. (1999). Em sua pesquisa foram enaltecidas as principais características buscadas em filmes tribológicos: aumento na capacidade de corte auxiliando a produtividade; redução do atrito da superfície; melhora no coeficiente de elasticidade e a possibilidade de utilizar materiais mais leves e com alta resistência. As camadas depositadas devem ser uniformes e com baixa incidência de defeitos, visto que a presença de irregularidades pode causar danos à ferramenta. Dessa maneira, as camadas não podem sofrer delaminação ou quebra da camada após esforços mecânicos. Hogmark ilustra a importância de uma camada pouco rugosa e sem defeitos através da Figura 12, por meio de um esquema do contato que se dá em peças que necessitam de resistência ao atrito. Tratando de componentes como pistões, caso haja uma pequena porosidade, ou partícula maior no filme depositado, a tensão de contato será concentrada neste ponto, acelerando o desgaste e até a ruptura do filme. Por outro lado, o uso de filmes porosos foi objeto de estudo por muitos anos, com o objetivo de explorar os poros como ponto de armazenamento de lubrificante. Sendo assim é preciso avaliar a capacidade lubrificante frente a uma redução na resistência tribológica e determinar qual a melhor camada para a aplicação

desejada. Com o avanço das tecnologias de deposição, as técnicas mais utilizadas hoje são CVD e PVD com estruturas à base de carbeto e nitreto, ou até mesmo a combinação de ambas.

Figura 12 - Distribuição de tensões normais em diferentes pontos de contato na superfície. Os pontos de maior tensão se encontram nas regiões de asperezas mais proeminentes, que afetam a rugosidade do componente. Essa rugosidade gera uma distribuição irregular de atrito na superfície do filme.



Fonte: Hogmark et al. (1999)

### 3.10 Síntese da Revisão

Avaliando os estudos publicados até o momento, nota-se uma deficiência nos que tratam de camadas decorativas. Outro fato interessante é que pouco se fala de aplicações industriais, fator que precisa ser explorado uma vez que há uma crescente demanda de camadas PVD na indústria. Diferente de revestimentos depositados por eletrodeposição, não há uma norma para filmes PVD.

No campo da corrosão é possível encontrar estudos que avaliam curvas de polarização, porém são poucos os que abordam ensaios acelerados, como os de névoa salina neutra, para avaliar a resistência à corrosão. Existe a necessidade de explorar os dois ensaios em conjunto para avaliar se a corrente de corrosão de filmes PVD é benéfica para a resistência à corrosão e se este fato é comprovado através dos testes de névoa salina. Outro ponto interessante é o do ensaio acelerado avaliar em conjunto o filme e o substrato. Por outro lado, a curva de polarização para filmes PVD estuda o filme depositado de maneira isolada, fato esse pouco conclusivo para

a análise de filmes decorativos. A literatura aponta que há uma correlação entre as características do material depositado e a resistência à corrosão do produto (Kopacz e Schulz (1991)). Assim sendo, é oportuno avaliar a microestrutura do filme e a presença de defeitos, auxiliados por microscopia eletrônica de varredura. Dessa forma, será possível detectar imperfeições e poros no filme que podem justificar a corrosão precipitada do substrato.

Outro ponto pouco explorado é como um filme que busca resistência tribológica se comporta frente à resistência contra corrosão. Um estudo interessante é avaliar se uma camada que atende os critérios em testes de pino sobre disco, *scratch testing* e até mesmo o calotest atende também a resistência à corrosão. Poucas pesquisas abordam a deposição sobre substratos previamente revestidos com níquel e cromo através da galvanoplastia. No segmento decorativo é comum depositar revestimentos PVD sobre substratos cromados, o que torna possível juntar a proteção contra corrosão da camada galvânica com a resistência tribológica e o apelo decorativo de camadas PVD. Por outro lado, não existem artigos que analisam o comportamento dessas camadas e se realmente existe a resistência à corrosão e tribológica nesses componentes. No segmento decorativo também é importante uma combinação desses dois fatores com a manutenção do aspecto visual do filme depositado. Com isso, será necessário avaliar o  $L^*a^*b^*$  de um revestimento, atendendo a coloração determinada e entregando resistência tribológica e contra corrosão. Além desses fatores, no segmento decorativo são utilizados substratos jateados para entregar um acabamento fosco. Não existem estudos que comparam substratos polidos e foscos em termos de coloração, resistência tribológica e resistência contra corrosão. Seria interessante avaliar esta diferença de rugosidade, observando a incidência de defeitos nos filmes depositados e submetendo a ensaios de resistência tribológica e contra corrosão.

Para avaliar diferentes camadas depositadas será realizada a variação do potencial de Bias, como no artigo de Tillman et al. (2012). Diferente de Tillman (2012), será preciso analisar a interferência do Bias em filmes decorativos (com cerca de  $1\mu\text{m}$ ) e identificar o melhor potencial para esse tipo de revestimento. Para avaliar o Bias é interessante alterar a concentração de gás no processo de deposição, fenômeno também não encontrado na literatura. A ideia é avaliar a interferência da concentração do gás com diferentes potenciais e, assim, observar o crescimento do filme. Com isso

será possível mensurar a nucleação e o crescimento por difusão em relação à concentração e potencial.

Uma vez que esses estudos não foram encontrados na literatura, esse trabalho irá abordar os seguintes fatores:

- Avaliar substratos de latão, polidos e jateados, revestidos com níquel e cromo por galvanoplastia e camadas PVD de TiCN e (TiCr)CN;
- Analisar diferentes potenciais de Bias e avaliar qual potencial entrega a melhor camada em relação à estrutura e resistência à corrosão e tribológica;
- Avaliar a deposição em substratos com rugosidades diferentes e considerar a incidência de defeitos em substratos polidos e jateados;
- Correlação entre o potencial eletroquímico e ensaio de névoa salina a fim de entender se a proteção fornecida pelo material depositado atende as necessidades do ensaio acelerado;
- Verificar as vantagens e desvantagens de camadas PVD sobre substratos com revestimentos galvânicos;
- Identificar os mecanismos de corrosão que afetam camadas PVD sobre substratos cromados, correlacionando com os defeitos presentes na camada depositada;
- Avaliar os aspectos tribológicos realizando testes de pino sobre disco, *scratch testing* e testes de microabrasão e criar uma relação com a performance nesses testes e a resistência contra corrosão.

## 4 Materiais e métodos

Os ensaios foram realizados em placas retangulares (150 x 83 x 2 mm) lixadas, jateadas ou polidas e cromadas (sendo uma camada de aproximadamente 10  $\mu\text{m}$  de níquel e 0,5  $\mu\text{m}$  de cromo). Com isso será possível avaliar a influência dessas variáveis na camada depositada e, assim, encontrar um meio de estabilizar o processo vinculado às diferentes geometrias e tamanhos de peças.

A análise dos resultados será feita explorando os aspectos visuais, formação de camada, resistência à corrosão e aspectos tribológicos. A avaliação da peça será realizada por inspeção visual, com medições por colorímetro e sob as mesmas condições de inspeção do processo atual. Para analisar a formação de camada, alguns corpos de provas serão submetidos ao microscópio eletrônico de varredura (MEV) para verificar a formação, uniformidade e espessura das camadas. As análises da corrosão se darão por ensaios acelerados, com o objetivo de avaliar o comportamento do filme e do substrato. Para os aspectos tribológicos será necessário determinar a dureza da camada depositada e realizar o ensaio de esclerometria linear.

### 4.1 Preparação de filmes de TiCN em substratos cromados

O corpo de prova que foi revestido trata-se de uma chapa de latão com 83 mm de largura, 150 mm de comprimento e 2 mm de espessura. Este componente passará pelas operações de afinação, polimento ou jateamento, galvanoplastia e deposição física de vapor.

#### 4.1.1 Preparação do substrato

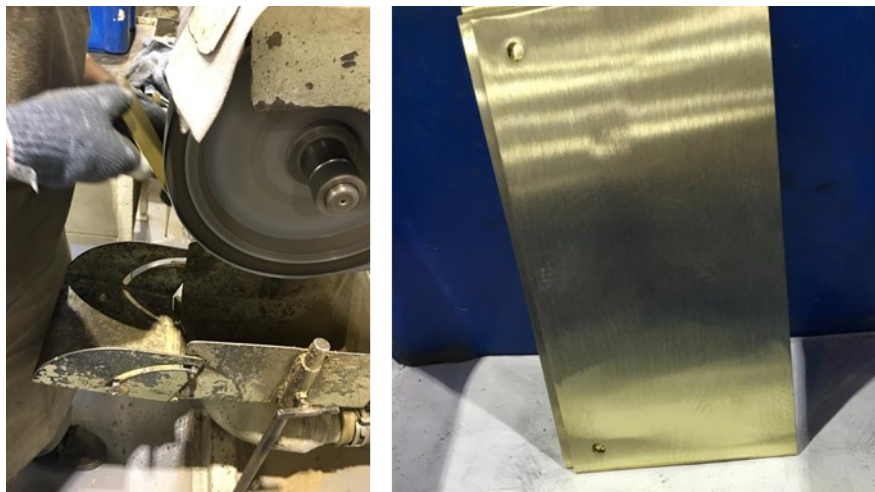
Antes da deposição da camada PVD foi necessário preparar a superfície do substrato através do processo de lixamento, seguido de uma etapa de polimento para os componentes com acabamento brilhante e jateamento para os componentes de acabamento fosco. Após esse acabamento, os componentes passaram pelo processo



de galvanoplastia com revestimentos de níquel ( $10\ \mu\text{m}$ ) seguido de cromo ( $0,5\mu\text{m}$ ), buscando um melhor acabamento e aumento da resistência contra a corrosão.

A operação de lixamento foi realizada através de um processo manual com o uso de uma lixa de grão 320. Dessa forma, foi possível minimizar as imperfeições encontradas na superfície e melhorar o acabamento do substrato. A Figura 13 apresenta o processo de afinação.

Figura 13 - Processo de afinação manual



Fonte: O Autor (2021)

Com o processo de afinação concluído, o acabamento da peça, antes dos revestimentos, passa pela etapa de polimento ou jateamento. Ambos os processos auxiliam na remoção de imperfeições da superfície. O polimento ocorre com o uso de uma roda de pano e uma massa abrasiva, com partículas de  $50\ \mu\text{m}$ , que removem o metal de forma uniforme e auxiliam no brilho do substrato. O jateamento é realizado com microesferas de vidro que geram pequenas erosões uniformes na superfície, propiciando um acabamento opaco ao reflexo da luz. A finalidade dessa etapa é decorativa, uma vez que o preparo do substrato se dá na etapa de lixamento. A Figura 14 ilustra os processos de polimento e jateamento.

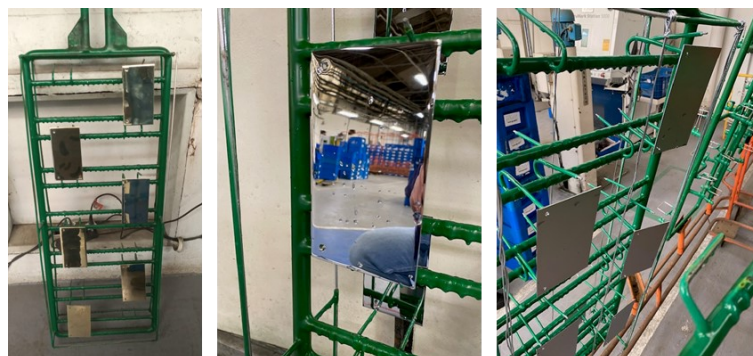
Figura 14 - Processos de polimento e jateamento



Fonte: O Autor (2021)

O primeiro revestimento aplicado sobre os substratos é a deposição eletroquímica de níquel e cromo. Para esse processo os componentes são alocados em um dispositivo que permite a passagem de corrente e viabiliza a deposição. A galvanoplastia foi realizada nesses componentes por meio de um equipamento em escala industrial que possui tanques de limpeza por desengraxantes químicos e eletroquímicos. Em seguida, é realizada a deposição de uma camada de níquel de aproximadamente  $10\ \mu\text{m}$  e, por último, uma camada de cromo de aproximadamente  $0,5\ \mu\text{m}$ . O revestimento de níquel é utilizado, principalmente, para aumentar a resistência contra corrosão do componente de latão. Já o cromo tem como finalidade o acabamento decorativo, já que diferente do níquel, possui uma camada passiva transparente, o que mantém o acabamento do produto ao longo dos anos. As camadas galvânicas, para o processo PVD com caráter decorativo, buscam reduzir a incidência de defeitos no substrato e aumentar a resistência à corrosão do produto. A Figura 15 apresenta os componentes antes e depois do processo de galvanoplastia.

Figura 15 - Processo de galvanoplastia



Fonte: O Autor (2021)

#### 4.1.2 Deposição da camada PVD

Antes da deposição da camada PVD foi necessário alocar os substratos em dispositivos giratórios (gancheiras) e lavá-los no equipamento PLT 600 da empresa italiana Novatec. A limpeza consiste na imersão dos componentes em banhos contendo desengraxantes ácidos e alcalinos assistidos por ultrassom e intercalados por imersão em tanques de água deionizada. Por último, os componentes são secados em estufas e os dispositivos são alocados na mesa, a qual será responsável pela rotação dos substratos no interior da câmara de PVD.

Os revestimentos foram feitos sobre os componentes cromados utilizando um equipamento Flexicoat 1500 da empresa holandesa Hauzer. Esse equipamento permite a deposição pelo método de *sputtering* e arco catódico. Os cátodos utilizados foram de titânio, os gases reativos foram o acetileno ( $C_2H_2$ ) e o nitrogênio ( $N_2$ ) e, para o gás inerte, foi utilizado o argônio (Ar). As características do equipamento estão listadas na Tabela 3.

Tabela 3 - Características do equipamento PVD

<b>Volume Efetivo</b>	Ø 1030 x 1500 mm
<b>Dimensões da Câmara</b>	1230 x 1230 x 1925 mm
<b>Temperatura máxima</b>	600 °C
<b>Potência máxima</b>	190 kW
<b>Carga máxima</b>	3000 kg
<b>Cátodos</b>	Seis
<b>Tecnologias disponíveis</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Arco catódico</li> <li>• <i>Sputtering</i></li> </ul>

Os processos de deposição ocorreram em três etapas principais. A primeira etapa é o bombardeamento iônico, *etching*. Essa etapa é responsável pela limpeza iônica do substrato, o que auxilia na remoção de possíveis contaminantes presentes no substrato e garante a adesão do revestimento. Os parâmetros utilizados se encontram na Tabela 4.

Tabela 4 - Parâmetros da etapa de bombardeamento iônico

Tempo (s)	Temperatura (°C)	Tensão de Bias (V)	Pressão (mbar)	Fluxo de Ar (sccm)
180	200	900	0,07	200

A segunda etapa do processo é a deposição de uma intercamada de titânio sobre o substrato. Essa intercamada entre o substrato cromado e o filme de TiCN tem como objetivo aumentar a aderência final do revestimento. Os parâmetros utilizados nessa camada estão presentes na Tabela 5.

Tabela 5 - Parâmetros da intercamada de Ti

Método	Tempo (s)	Temperatura (°C)	Tensão Bias (V)	Pressão (mbar)	Fluxo de Ar (sccm)	Potência Cátodo (kW)	Corrente no Cátodo (A)	Cátodos (unidade)
Arco	240	130	20	0,13	1000	-	150	2
Sputtering	240	130	20	0,13	700	18	-	2

A terceira etapa consiste na deposição do filme de TiCN. Nessa etapa houve a variação do método de deposição (*sputtering* e arco catódico) e no potencial de Bias utilizado nas deposições por arco catódico. Os demais parâmetros do processo foram mantidos constantes. A principal diferença entre os processos de deposição é o fato da potência do processo de *sputtering* ser muito maior que a aplicada por arco. A Tabela 6 apresenta os parâmetros utilizados no revestimento.

Tabela 6 - Parâmetros da etapa de deposição do filme de TiCN

Filmes TiCN									
Método	Tempo (s)	Temperatura (°C)	Tensão Bias (V)	Pressão (mbar)	Fluxo N <sub>2</sub> (sccm)	Fluxo C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (sccm)	Corrente no Cátodo (A)	Potência (kW)	Cátodos (unidade)
Arco	3600	130	50	0,07	1200	180	150	3	2
Arco	3600	130	150	0,07	1200	180	150	3	2
Sputtering	3600	130	150	0,07	500	500	-	16	2

Outro ensaio foi realizado buscando entender a diferença entre a camada de TiCN e a camada de (TiCr)CN pelo método de arco catódico e com um potencial de Bias de 150V. Para esse caso foi depositada uma camada intermediária de cromo buscando aumentar a aderência do revestimento final. Em seguida, uma camada utilizando os cátodos de cromo e titânio foi gerada para garantir o aspecto visual e a resistência do filme. Os parâmetros utilizados na etapa de bombardeamento iônico

são os mesmos encontrados na Tabela 4, já os utilizados na intercamada de cromo e na deposição do filme de (TiCr)CN estão presentes na Tabela 7.

Tabela 7 - Parâmetros de deposição da intercamada de Cr e da camada de (TiCr)CN

Intercamada de Cr								
Método	Tempo (s)	Temperatura (°C)	Tensão Bias (V)	Pressão (mbar)	Fluxo de Ar (sccm)	Corrente no Cátodo (A)	Cátodos (unidade)	
Arco	240	130	20	0,13	1000	150	1	
Filme TiCrCN								
Método	Tempo (s)	Temperatura (°C)	Tensão Bias (V)	Pressão (mbar)	Fluxo N2 (sccm)	Fluxo C2H2 (sccm)	Corrente no Cátodo (A)	Cátodos (unidade)
Arco	3600	130	150	0,07	1200	180	150	3

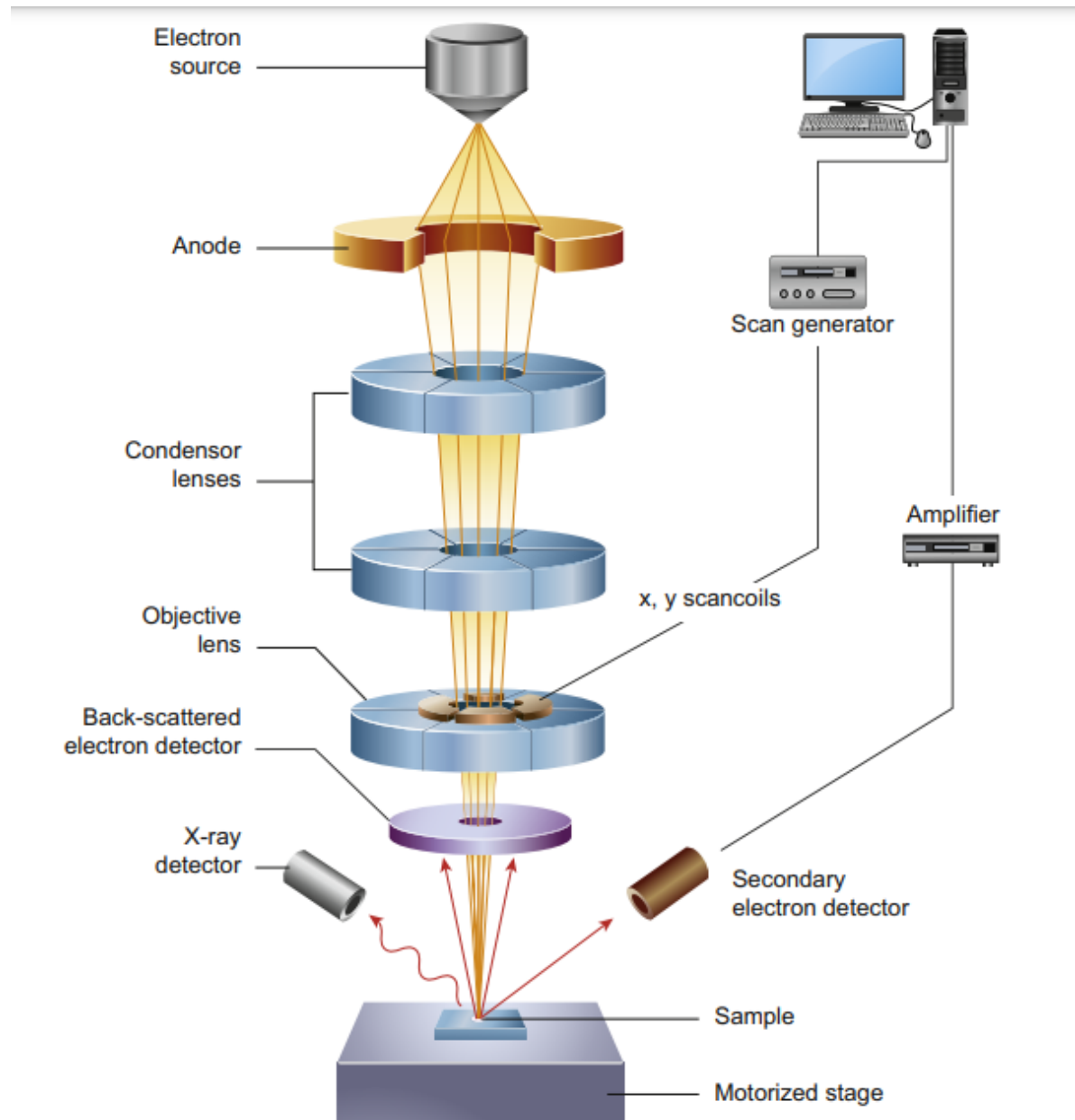
## 4.2 Caracterização do filme

### 4.2.1 Microscópio Eletrônico de Varredura

A técnica de microscopia é amplamente utilizada para a obtenção de imagens de materiais orgânicos, inorgânicos e filmes finos. A análise via microscopia eletrônica de varredura permite a observação da formação morfológica e estrutural do filme.

O princípio da microscopia eletrônica de varredura (MEV) consiste no uso de um feixe de elétrons, o qual interage com a amostra para a formação da imagem do substrato observado. A interação elétron-amostra é capaz de gerar três sinais distintos, sendo eles os elétrons secundários, elétrons retroespalhados e os raios X. Os sinais são captados por detectores específicos, sendo a formação da imagem relacionada com a intensidade do sinal em cada ponto de varredura (Goldstein et al. (2003)). Os sinais mais utilizados são os elétrons secundários, responsáveis pela formação da imagem topográfica, e os elétrons retroespalhados, os quais formam um contraste na imagem baseado em diferenças de composição química. A Figura 16 esquematiza um microscópio eletrônico de varredura. O microscópio a ser utilizado é um FEI – *Inspect F50* de alta resolução com canhão de efeito de campo (FEG – *Field Emission Gun*) com detectores para elétrons secundários (SE), elétrons retroespalhados (vCD) e detector de raios-X, SDD - *Silicon Drift Detector* EDAX.

Figura 16 Esquema de um microscópio eletrônico de varredura



Fonte: Inkson et al (2016)

A avaliação dos produtos de corrosão foi realizada utilizando espectrometria de raios-X, realizando análises localizadas nos pontos de corrosão após ensaios.

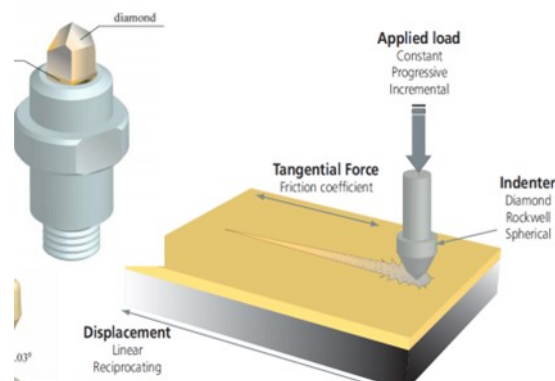
#### 4.2.2 Esclerometria linear

O ensaio de esclerometria linear, também conhecido como *scratch test*, é amplamente utilizado para mensurar propriedades mecânicas e tribológicas de filmes,

como a carga crítica para o início da deformação plástica, delaminação e o coeficiente de atrito. O ensaio consiste no deslizamento de uma ponta, normalmente de diamante, sobre o substrato revestido com o filme que será analisado. Aplica-se uma carga, estática ou crescente, sobre a ponta que realizará o deslizamento, permitindo medir a resistência do filme contra o desgaste e atrito.

São medidas duas cargas críticas:  $L_{c1}$  e  $L_{c2}$ .  $L_{c1}$  é a carga crítica para formar as primeiras trincas nas bordas do risco.  $L_{c2}$  é carga crítica para início do deslocamento ou destacamento do filme. No caso de revestimentos decorativos é possível medir, também, uma carga  $L_{c0}$  para medir o início de deformação plástica do revestimento (semelhante ao teste de riscamento) e perda de brilho ou mudança de refletividade do revestimento. A análise do ponto onde ocorreu a falha é essencial para a determinação da causa, podendo essa estar relacionada à imperfeições no substrato ou à má aderência do filme ao substrato. A Figura 17 representa o ensaio de esclerometria linear.

Figura 17 - Representação do *scratch test*



Fonte: Kadlicek (2015)

O equipamento a ser usado no decorrer do trabalho é um esclerômetro linear instrumentado da CETR UMT-2 com célula de carga de até 100 N. O equipamento é capaz de detectar eventos de trincamento da camada depositada e de delaminação da camada por um sensor de emissão acústica que sinaliza os ruídos ocorridos durante esses eventos. A amostra ao final do ensaio é observada por microscopia eletrônica de varredura para observar o modo de trincamento da camada e os modos de delaminação.

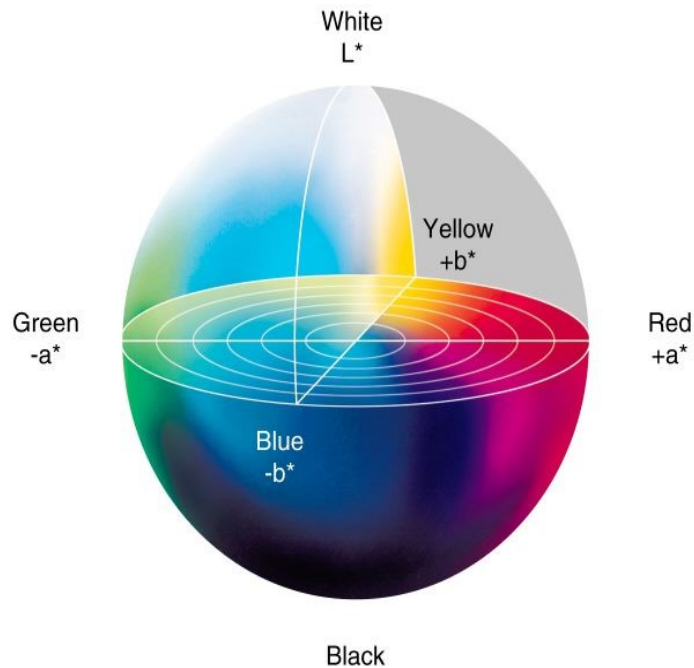
### 4.2.3 Análise Colorimétrica

A principal finalidade de filmes decorativos está relacionada com a coloração final do filme. A percepção da cor ocorre devido a chegada da composição espectral da radiação aos olhos e é identificada pelos três fotorreceptores diferentes da retina, responsáveis pelo reconhecimento espectral dos comprimentos de ondas recebidas. A percepção final da cor será a coordenada vetorial resultante das ondas recebidas por esses três estímulos. A colorimetria emprega equipamentos, na maioria das vezes, espectrofotômetros, que possibilitam a quantificação dos comprimentos de onda emitidos por uma cor.

A maioria dos métodos para quantificação colorimétrica faz uso do plano cartesiano para descrever uma cor. O sistema da *Comission Internationale de L'Eclairage* (CIE) faz o uso de um método cartesiano tridimensional para descrever numericamente a cor. Os eixos que classificam as cores são representados por  $L^*$ , responsável pela luminosidade da cor e que pode variar de zero a cem,  $a^*$  que varia entre valores negativos e positivos sendo  $a^{*+}$  para colorações vermelhas e  $a^{*-}$  para colorações verdes, e  $b^*$  onde  $b^{*+}$  representa tons de amarelo e  $b^{*-}$  para colorações azuladas. A Figura 18 apresenta a esquematização das coordenadas de cores do sistema CIE.



Figura 18 - Representação do esquema de cores pelo sistema CIE



Fonte: Ávila e Munhoz (2016)

Para as análises colorimétricas desse trabalho, utilizou-se a avaliação macroscópica da cor em análises a olho nu, em uma cabine de escolha com iluminação controlada, e a avaliação por espectrofotometria. O espectrofotômetro utilizado é um colorímetro CM-700D da fabricante *Konica Minolta*. O equipamento possui um *flash* de Xenônio (com filtro UV), atende a faixa de comprimento de onda entre 400 nm e 700 nm, com iluminação difusa e ângulo de visualização de 8 graus. Essa iluminação permite comprimentos de onda que simulam um dia ensolarado (Konica Minolta (2008)). O objetivo desse ensaio foi observar qual o comportamento da coloração dos revestimentos frente às variáveis analisadas.

#### 4.2.4 Ensaio de Névoa Salina Neutra

O ensaio de névoa salina neutra é um ensaio acelerado realizado em câmara fechada para simular as condições encontradas em atmosferas marítimas através da névoa contínua de solução cloreto de sódio (NaCl) a uma concentração de 5% e temperatura de  $35^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ . O pH da solução deve oscilar entre 6,5 e 7,2 e a umidade relativa na câmara é de 100%. O ensaio seguiu a norma NBR 8094 para material metálico revestido e não revestido, a qual utiliza como base a norma ASTM B 117.

Os ensaios em câmaras fechadas permitem o controle de fatores que contribuem para a corrosão sem interferir nos mecanismos de corrosão. A principal vantagem desse método é reduzir o tempo da corrosão de materiais que levariam um longo tempo caso fossem utilizados métodos de intemperismo natural. A utilização de câmaras fechadas permite estimar a durabilidade do material em determinada atmosfera, sem ser necessário aguardar ensaios de longa duração.

O ensaio de névoa salina caracteriza-se por apresentar uma atmosfera altamente agressiva, o que pode distorcer as conclusões do resultado final. Por outro lado, esse ensaio é bastante utilizado para analisar condições extremas e avaliar a resistência de um determinado revestimento.

A duração do ensaio foi de 264 horas sendo que os primeiros resultados foram analisados com 24 horas. A solução foi preparada com água deionizada e uma concentração de 5% de NaCl. Foi utilizada a câmara de névoa salina Corrotest CA-680 da fabricante Druckman. Os corpos de prova foram alocados em suportes no interior da câmara como ilustra a Figura 19.

Figura 19 - Ensaio de névoa salina



Fonte: O Autor (2021)

O ensaio foi realizado em duplicata, sendo que cada etapa contemplou as amostras de todos os testes e dois corpos de prova, um polido e um jateado, sem o revestimento PVD, apenas com o revestimento galvânico, a fim de avaliar a diferença entre a resistência apenas da camada galvânica e dos corpos de prova com camada galvânica e filmes PVD. As análises dos componentes foram diárias através de inspeção visual e por meio de microscopia. Ao final dos ensaios o corpo de prova foi submetido à análise por microscopia eletrônica de varredura. O objetivo principal desse ensaio foi observar a resistência contra corrosão dos diferentes métodos de deposição e das diferentes variáveis analisadas.

#### 4.2.5 Análise de Durezas

A medição da dureza dos filmes foi realizada em um equipamento de teste de micro dureza HMV-2TDW E do fabricante Shimadzu com microscópio óptico.

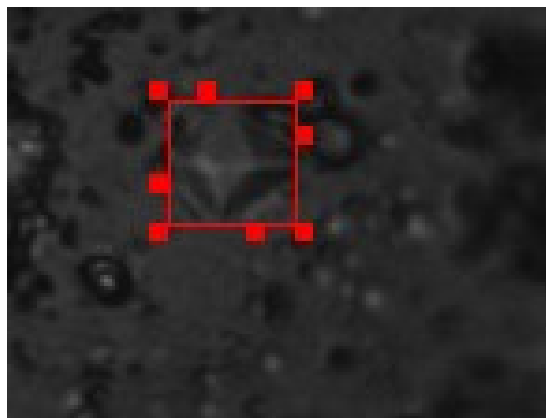
Uma vez que a dureza varia conforme a espessura do filme foi necessário utilizar a menor carga disponível no equipamento, de 10g, e um tempo de duração de ensaio de 15 segundos. A menor carga foi utilizada devido à fina espessura do filme depositado, que varia entre 0,5  $\mu\text{m}$  e 1,8  $\mu\text{m}$ .

O equipamento utiliza o método de Vickers para obtenção da dureza. Esse método consiste em penetrar um corpo de prova com um indentador de diamante, de formato piramidal quadrada e dimensões conhecidas. O indentador irá marcar o corpo de prova e as dimensões da base retangular devem ser colocadas manualmente na imagem obtida pelo microscópio óptico. Para determinar a dureza a equação 1 é aplicada.

$$HV = 1,854 \frac{F}{d^2} \quad (1)$$

Onde F representa a carga de teste em kgf e d a média da diagonal deixada pelo indentador em  $\mu\text{m}$ . A medição da diagonal é realizada posicionando os pontos do quadrado disponível na imagem sobre o ponto de indentação, conforme a Figura 20.

Figura 20 - Marcação do ponto de indentação em filme de (TiCr)CN sobre superfície jateada



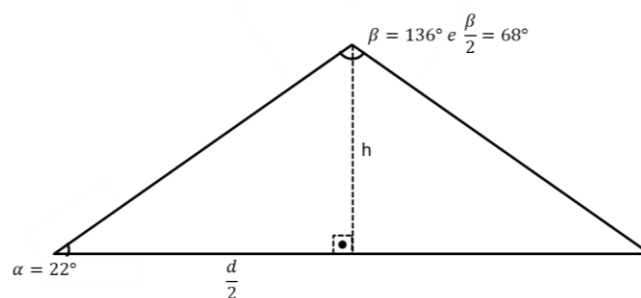
Fonte: O Autor (2021)

Por se tratar de um filme fino, foi necessário mensurar a altura da indentação formada, a fim de observar se há a perfuração ou não do filme formado e se, dessa

forma, a dureza analisada representa a dureza do filme PVD ou a dureza do sistema filme PVD e camadas eletrodepositadas de níquel e cromo. Para a determinação da altura foi utilizada a lei dos senos conforme equação 2 e Figura 21.

$$\frac{a}{\text{sen}\alpha} = \frac{b}{\text{sen}\beta} = \frac{c}{\text{sen}\gamma} \quad (2)$$

Figura 21 - Análise da altura h



Fonte: O Autor (2021)

Conforme Figura 21, com os ângulos  $\alpha$  e  $\beta$ , e diâmetro  $d$  medido na imagem do microscópio, pela equação 2 é possível determinar a altura da indentação.

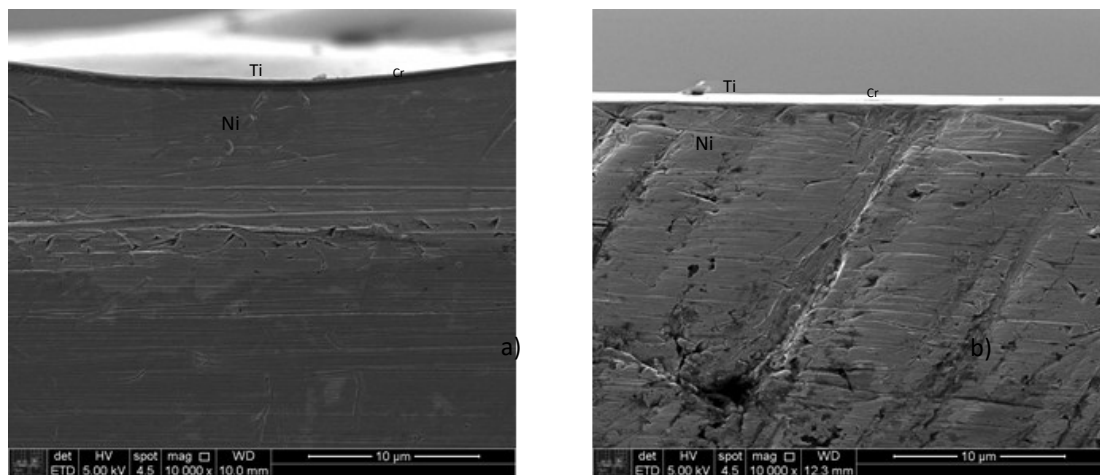
## 5 Resultados e Discussões

### 5.1 Análise morfológica

O ensaio morfológico foi realizado no microscópio eletrônico de varredura, em três etapas. A primeira foi a análise do perfil da amostra após tratamento metalográfico das laterais com lixamento em lixas de granulometria 80, 120, 240, 300, 600 e 1000, seguido de polimento com pasta de diamante policristalina de 3  $\mu\text{m}$ . Na segunda etapa, foi avaliado o perfil da amostra após quebra criogênica por dobramento da amostra, com auxílio de nitrogênio líquido, a fim de avaliar a estrutura do filme formado. A última etapa consistiu na análise topográfica da amostra, com o objetivo de encontrar defeitos e poros nos filmes. Em todas as etapas foi realizado o EDS para caracterizar a composição do filme formado. Ao início do processo foram avaliadas as camadas galvânicas, que apresentaram aproximadamente 10  $\mu\text{m}$  de Níquel e 0,5  $\mu\text{m}$

de Cromo. Dessa forma foi possível avaliar apenas as camadas PVD depositadas sobre o substrato cromado e o desempenho das amostras com filmes PVD frente às amostras apenas revestidas com camadas galvânicas. O primeiro resultado encontrado foi referente à comparação entre os substratos polidos e jateados, com o objetivo de avaliar a diferença na deposição dos filmes nos mesmos. Análises do perfil foram feitas observando o filme formado, espessura do filme e incidência de defeitos nos diferentes substratos. A Figura 22 compara um filme de TiCN depositado por arco com potencial de Bias de 150V sobre uma superfície jateada, à esquerda, e sobre uma superfície polida, à direita. Ao observar essas amostras, com um aumento de 10.000 vezes é possível concluir que não há diferença entre os filmes depositados, já que os picos e vales da amostra jateada não são acentuados, o que permite um comportamento do filme similar entre as duas amostras. Os filmes também apresentam espessuras similares quando avaliados os substratos polidos e jateados sobre o mesmo revestimento. Dessa forma, ao avaliar a camada depositada não há diferença entre as superfícies.

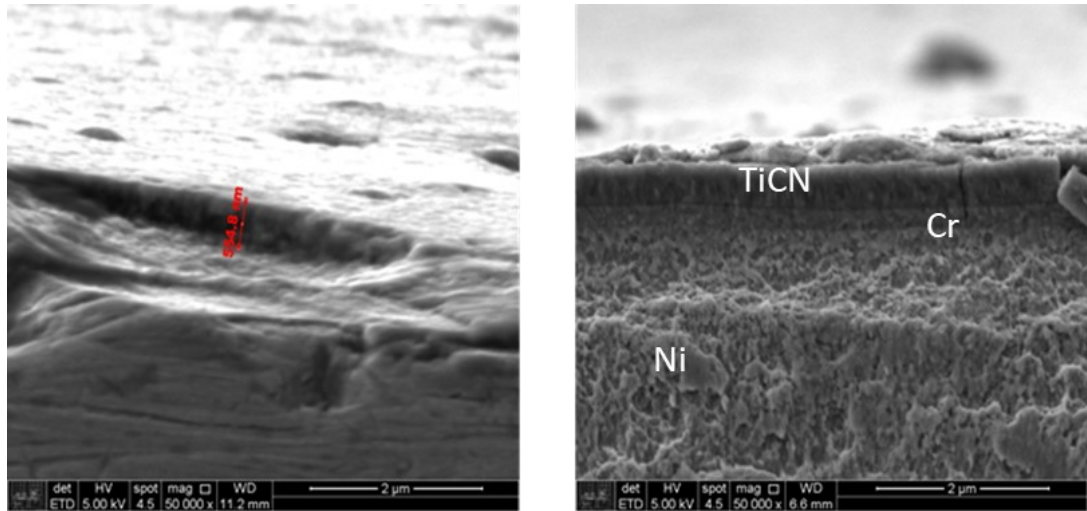
Figura 22 - Análise do perfil de amostras jateada (a) e polida (b) revestidas com TiCN com Bias de 150 V



Fonte: O Autor (2021)

Para caracterizar o filme formado, foi necessário realizar a quebra criogênica, com o objetivo de observar a estrutura formada.

Figura 23 - filme de TiCN à 50 V após quebra criogênica



Fonte: O Autor (2021)

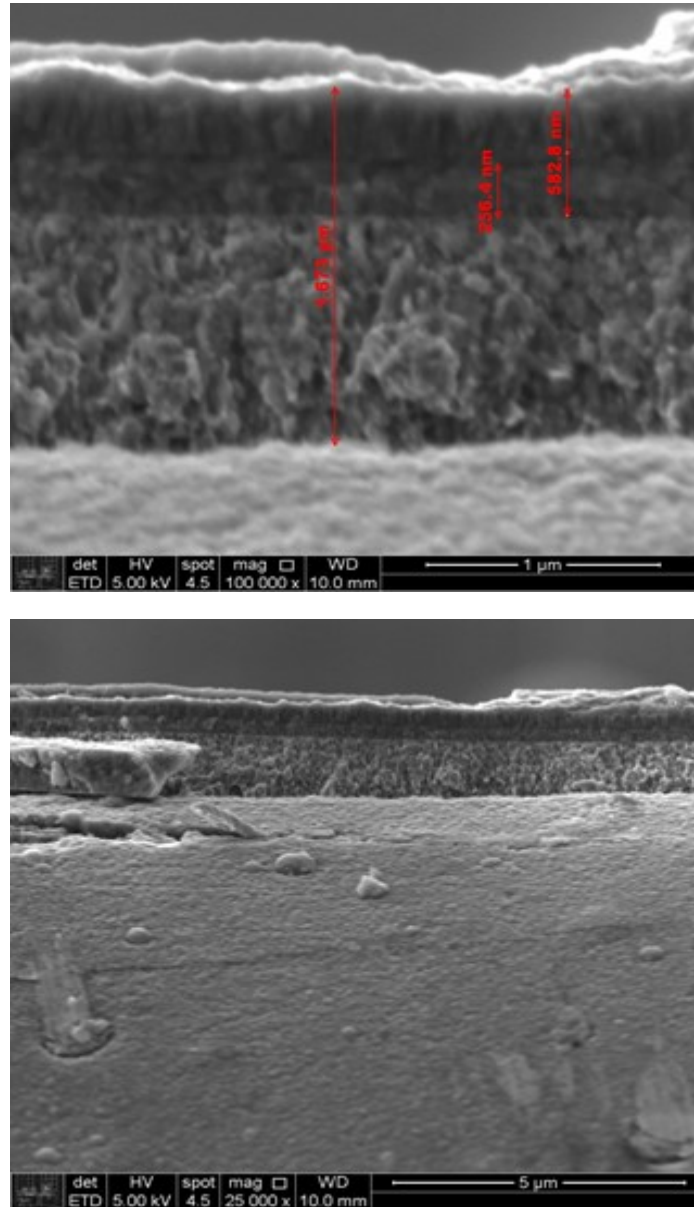
A Figura 23 apresenta o filme de TiCN depositado por arco com um potencial de 50 V. Após a quebra foi possível avaliar que o filme formado apresentou uma espessura aproximada de 0,5  $\mu\text{m}$  e com uma estrutura colunar similar a zona 2 segundo o modelo de Thornton, encontrado nas zonas básicas de formação, Figura 7.

A

Figura 24, Figura 25 e

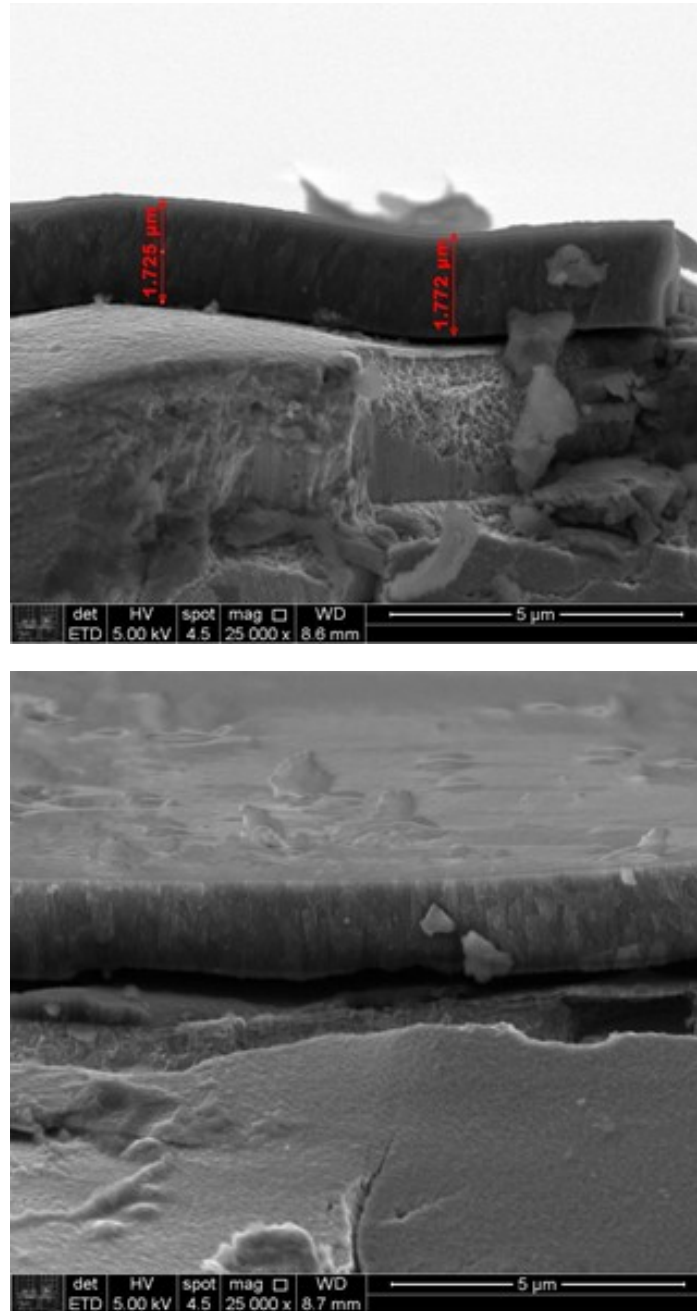
Figura 26 apresentam os filmes de TiCN depositados à arco com potencial de 150 V, filme de TiCN depositado por sputtering e (TiCr)CN depositado à arco com potencial de 150 V, respectivamente, após quebra criogênica.

Figura 24 - filme de TiCN à 150 V após quebra criogênica



Fonte: O Autor (2021)

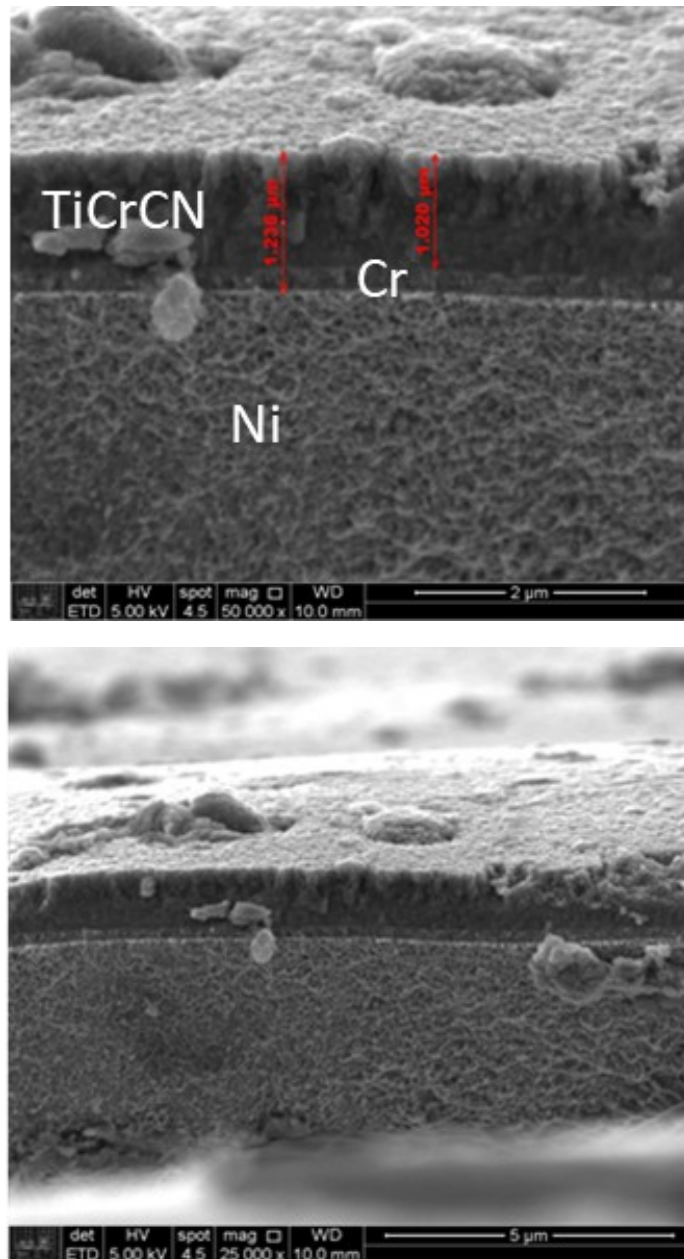
Figura 25 - filme de TiCN depositado por *sputtering* após quebra criogênica



Fonte: O Autor (2021)



Figura 26 - filme de (TiCr)CN à 150 V após quebra criogênica



Fonte: O Autor (2021)

Ao avaliar as imagens acima, é possível observar que os filmes apresentaram espessuras distintas, sendo que o filme depositado por *sputtering*, Figura 25, se mostrou mais espesso que os demais, com uma camada de aproximadamente 1,8 μm. Os filmes depositados por arco apresentaram espessuras de aproximadamente 0,5 μm para os filmes de TiCN e 1 μm para o filme de (TiCr)CN. Como todos os

filmes tiveram uma hora de deposição, o filme de (TiCr)CN obteve uma maior taxa de deposição.

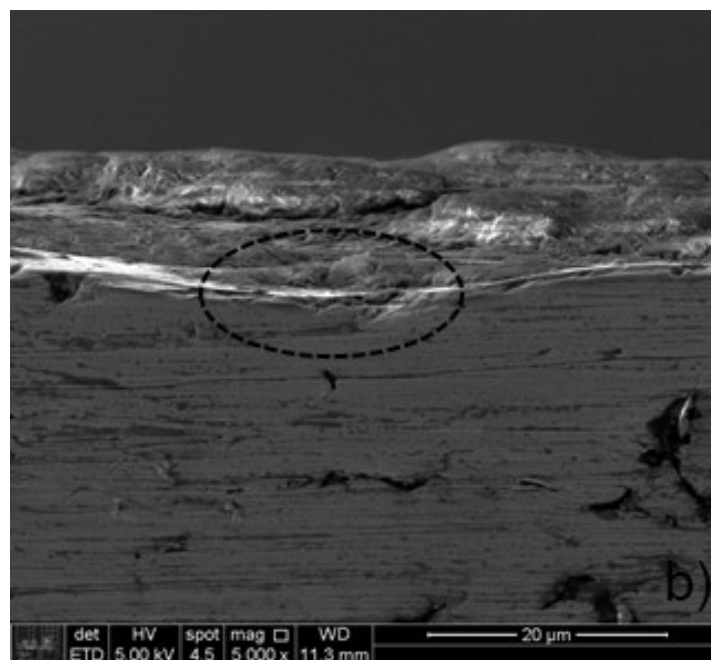
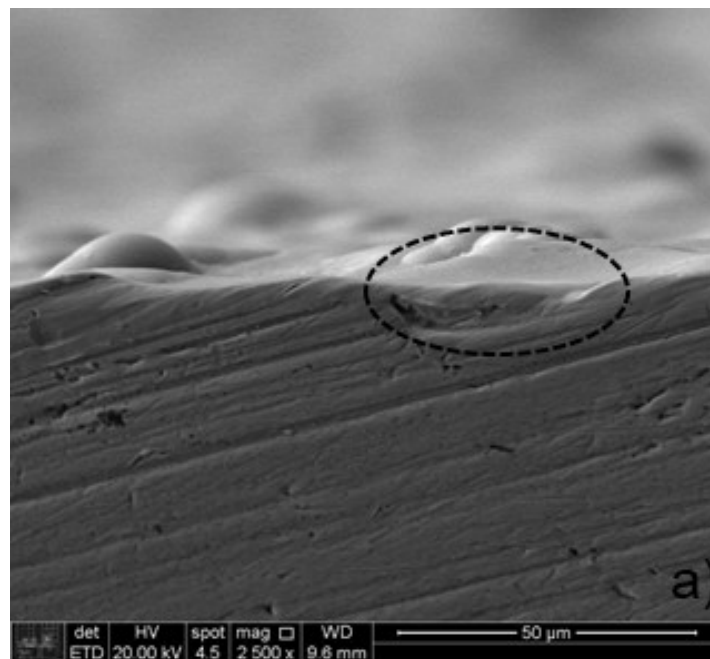
Na análise da formação dos filmes é possível concluir que apenas o filme depositado por *sputtering*, Figura 25, apresentou uma estrutura nanoestruturada, ou seja, mais compacta e ordenada, como é possível observar na Figura 7, se assemelhando a estrutura 3. Os filmes depositados por arco apresentaram uma estrutura colunar, com maior incidência de defeitos e alguns *droplets*, o que pode interferir na resistência da camada.

A maior espessura da camada depositada por *sputtering* está relacionada à maior energia de deposição utilizada, bem como a ausência de macropartículas auxilia na formação de uma camada nanoestruturada. Por outro lado, as camadas depositadas por arco apresentaram um filme menos espesso e, considerando o mesmo tempo de deposição em todas as amostras, a deposição por arco apresentou um menor rendimento quando comparado com *sputtering*. Devido às macropartículas e a menor energia na deposição, os filmes depositados por arco apresentaram uma estrutura colunar. A diferença de espessura entre os filmes de (TiCr)CN e TiCN, depositados à arco com potencial de Bias de 150 V, pode ser explicada pela melhor interação da camada intermediária de cromo frente à camada intermediária de titânio, além de uma eficiência similar do processo quando comparado ao potencial de Bias de 50 V.

Outro ponto avaliado foi que defeitos no substrato interferem diretamente no filme formado, podendo impactar na aderência e na homogeneidade do mesmo. Foi possível encontrar defeitos em algumas amostras processadas após análise da seção transversal do filme. Na Figura 27, é possível identificar um defeito relativo às camadas galvânicas de níquel e cromo. O espaço sem revestimento apontado na figura caracteriza uma contaminação metálica no filme depositado, que se desprende após revestimento e gera uma uniformidade no filme, fato esse que impactará diretamente no filme PVD depositado. Já a Figura 27 b mostra um defeito referente à etapa de jateamento, alterando a superfície do substrato, fato esse que prejudica a deposição galvânica e resulta em um filme PVD menos uniforme, como é o caso da amostra proveniente do ensaio do filme de TiCN, depositado por arco catódico com um potencial de 50 V. Os defeitos desencadearam em alguns pontos de corrosão localizada, porém como ao final do ensaio a corrosão surgiu em partes distintas do

substrato, o defeito não foi o principal responsável pela corrosão das amostras. É possível avaliar a similaridade entre o defeito da Figura 27 a com o defeito da Figura 9 g, apontado por Panjan et al. (2011), esse fato reforça a importância de minimizar os defeitos do substrato, uma vez que eles comprometem o filme depositado.

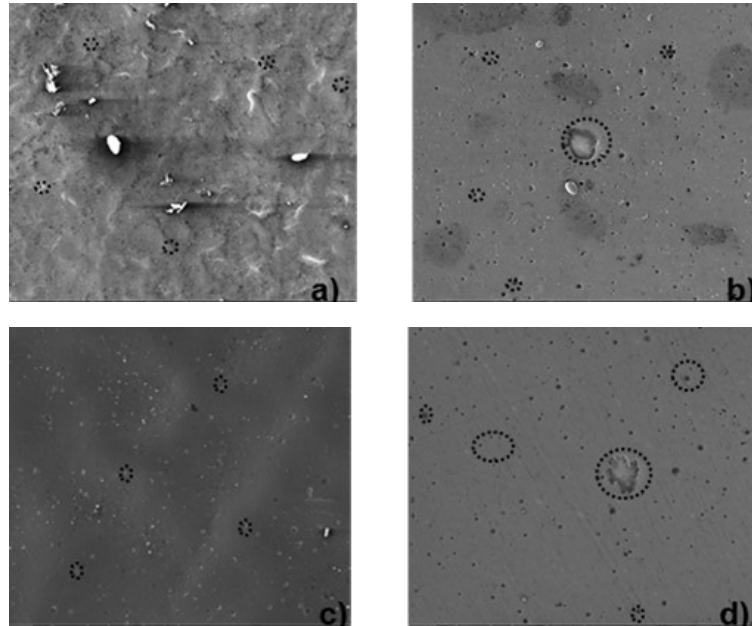
Figura 27 - a) defeito galvânico na camada cromado e b) defeito no substrato de latão após camada galvânica e filme de TiCN à 50 V em substrato jateado



Fonte: O Autor (2021)

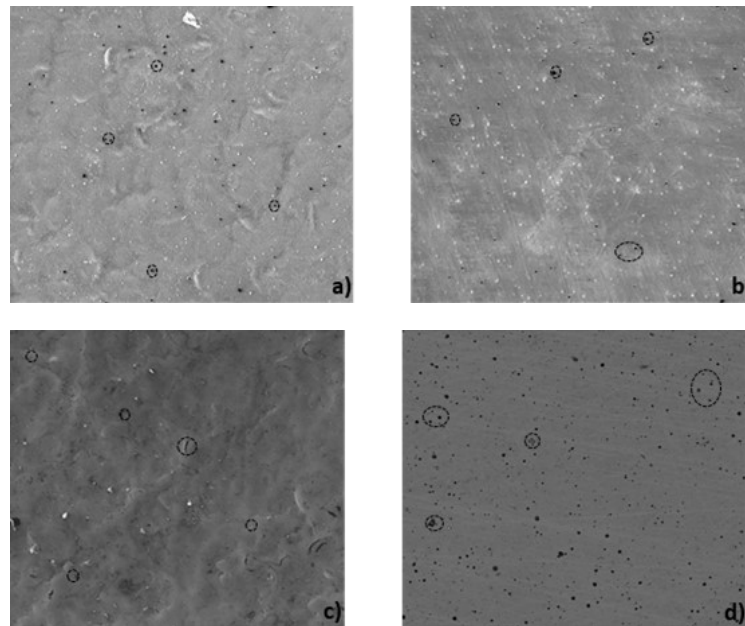
A análise da superfície dos filmes PVD permitiu observar algumas características presentes em todos os filmes que podem prejudicar o desempenho deles em relação à corrosão e ao esforço tribológico.

Figura 28 - Superfície das amostras a) Jateada revestida por TiCN à arco e Bias de 50 V b) Polida revestida por TiCN à arco e Bias de 50 V c) Jateada revestida por TiCN à arco e Bias de 150 V d) Polida revestida por TiCN à arco e Bias de 150 V



Fonte: O Autor (2021)

Figura 29 - Superfície das amostras a) Jateada revestida de TiCN por *sputtering* b) Polida revestida de TiCN por *sputtering* c) Jateada revestida por (TiCr)CN à arco e Bias de 150 V d) Polida revestida por (TiCr)CN à arco e Bias de 150 V



Fonte: O Autor (2021)

A Figura 28 e a Figura 29 apresentam a visão topográfica de todos os filmes estudados. Como é possível observar, todas as amostras apresentaram poros, fato esse característico dos filmes finos depositados por PVD. A presença de poros pode estar ligada à uniformidade da deposição e à forma cristalográfica do filme depositado. Esse fato interfere diretamente na resistência contra a corrosão, uma vez que o poro em um filme menos espesso pode levar à corrosão por deslocamento galvânico, devido à diferença de potencial entre o filme de titânio e a camada de cromo.

Avaliando a Figura 28 e a Figura 29 é possível observar que a deposição por arco e por *sputtering* resultaram na presença de poros. Outro fato foi que tanto nas superfícies polidas, quanto nas jateadas, a presença de poros ocorreu na mesma proporção, o mesmo vale quando se compara o filme de TiCN e o filme de (TiCr)CN. Ao avaliar a resistência contra corrosão, a espessura do filme é de extrema importância, uma vez que filmes mais espessos reduzem a probabilidade de o poro ser profundo a ponto de se encontrar com a camada inferior, nesse caso o cromo. Dessa forma o filme depositado por *sputtering*, por ser mais espesso, minimiza o risco de corrosão por deslocamento galvânico, aumentando a resistência contra corrosão do filme. Foi possível avaliar, também, que dois fatores foram os responsáveis pela

diferença na resistência entre as amostras: a estrutura do filme, sendo que a estrutura colunar, com presença de macropartículas, é mais suscetível à corrosão; e a espessura do filme, sendo que uma camada mais espessa e em conjunto a uma estrutura nanoestruturada, mais compacta, auxilia na resistência contra corrosão.

Ao avaliar o EDS dos diferentes filmes foi possível observar uma diferença do percentual em peso do titânio entre as diferentes amostras.

Tabela 8 - EDS do filme de TiCN depositado à arco com potencial de 50V

Element	Weight %	Atomic %	Error %
C K	12	22	10,2
N K	35	55	9,5
TiL	47	21	18,1
NiL	6	2	31,5

Tabela 9 - EDS do filme de TiCN depositado à arco com potencial de 150V

Element	Weight %	Atomic %	Error %
C K	15	30	7,9
N K	21	37	9,2
TiL	64	33	10,4

Tabela 10 - EDS do filme de TiCN depositado por *sputtering*

Element	Weight %	Atomic %	Error %
C K	25	51	7,6
N K	7	12	18,9
TiL	64	32	12,0
O K	4	5	31,5

Tabela 11 - EDS do filme de (TiCr)CN depositado à arco com potencial de 150V

Element	Weight %	Atomic %	Error %
C K	28	45	6,9
N K	27	37	11,3
TiL	41	16	17,7
CrL	4	1	48,6

A Tabela 8, Tabela 9, Tabela 10 e Tabela 11 trazem os resultados obtidos através do EDS de todos os filmes depositados. Ao avaliar os pesos, em percentual de massa, das diferentes amostras, é possível observar uma diferença entre o resultado obtido por *sputtering* e arco de TiCN a 150 V, com as demais amostras. O maior percentual de titânio na amostra de *sputtering* está ligado a maior compactação do filme e melhor rendimento do processo, relacionado à maior energia de deposição,

o que garantiu além de uma alta deposição de titânio, uma camada mais espessa e nanoestruturada. O resultado obtido no ensaio do filme de TiCN depositado por arco catódico a um Bias de 150 V possui relação com a maior compactação e rendimento do filme, com um percentual maior de titânio quando comparado com o mesmo filme depositado a 50 V. Quando comparado com o *sputtering*, o filme de TiCN depositado por arco à 150V apesar de apresentar o mesmo percentual de titânio, teve um desempenho contra corrosão inferior devido à sua estrutura colunar e menor espessura, fato esse ligado à energia de deposição. O filme de (TiCr)CN, além de apresentar um menor percentual de titânio, indicou a presença de cromo, fato esse que demonstra uma deposição de metal similar ao filme de TiCN à 50 V.

A diferença do percentual de titânio apresenta relação direta com a coloração do filme formado, devido às ligações titânio-titânio, homogeneidade do filme e também à resistência tribológica e contra corrosão. Um maior percentual de titânio melhora a qualidade de revestimento e minimiza a interferência dos poros ao avaliar a corrosão por deslocamento galvânico.

Outro ponto observado foi a variação de carbono entre os filmes. Foi notado que os filmes com maior teor de carbono apresentaram uma maior estabilidade na coloração dentro da carga. A maior concentração de carbono resultou em uma maior estabilidade dos parâmetros  $L^*a^*b^*$ , fato que está relacionado ao carbono formar uma camada ótica. Dessa forma, uma menor concentração e uma menor espessura resultam em uma camada menos estável.

## 5.2 Ensaio de névoa salina

O ensaio de névoa salina teve duração de 264 horas. As análises foram feitas diariamente com registros fotográficos para evidenciar a evolução da resistência dos filmes. Na câmara foram colocadas amostras de todos os ensaios e o corpo de prova cromado, permitindo a comparação entre componentes com e sem revestimento PVD. As extremidades dos corpos de prova não foram consideradas, uma vez que a camada galvânica não se mostra uniforme. Dessa forma, foi avaliado apenas o centro do corpo de prova onde a camada galvânica se mostra homogênea e com menor incidência de defeitos.

Os primeiros vestígios de corrosão apareceram nas primeiras 24 horas, caracterizados por pequenas manchas escuras no revestimento PVD. A deterioração da camada se deu nas amostras revestidas com TiCN a um potencial de 50 V e na amostra revestida com (TiCr)CN com um potencial de 150 V. Em ambos os casos é possível avaliar pontos dispersos no corpo de prova, já possibilitando a visualização do substrato cromado. A camada de TiCN apresentou corrosão apenas no substrato jateado. Uma possível explicação para esse fenômeno passa pela presença de picos e vales ao decorrer do substrato, o que dificulta uma deposição uniforme de um filme fino, como evidenciado na Figura 30. A camada de (TiCr)CN apresentou corrosão tanto no substrato polido quanto no jateado. Em ambos, os pontos de corrosão se mostraram dispersos no corpo de prova, como mostra a Figura 31. Uma hipótese é que esse fato pode ser explicado pela aderência inferior do filme composto por cromo ao substrato cromado, além da menor estabilidade da intercamada de cromo, a estrutura colunar e menos compacta aceleraram a corrosão nos substratos revestidos com (TiCr)CN.

Figura 30 - Ensaio de *salt spray* após 24 h em amostra revestida com TiCN e Bias de 50 V



Fonte: O Autor (2021)



Figura 31 - Ensaio de *salt spray* após 24 h em amostra revestida com (TiCr)CN



Fonte: O Autor (2021)

Após 72 horas foi possível observar os primeiros sinais de corrosão no substrato jateado da camada com TiCN revestida com um potencial de Bias de 150 V. A maior resistência se dá pelo fato de ser uma camada mais uniforme e compacta. O substrato polido não apresentou sinais de corrosão com 72 horas de ensaio, como mostra a Figura 32. A corrosão no revestimento com Bias a 50 V se mostrou estável, sem o aumento da corrosão nem o surgimento de novos pontos, já a amostra com a camada de (TiCr)CN apresentou novos pontos de corrosão por *pitting* tanto no corpo de prova polido quanto no jateado. As amostras sem revestimento PVD e as revestidas por *sputtering* não apresentaram corrosão.

Figura 32 - Ensaio de *salt spray* após 72 h em amostra revestida com TiCN e Bias de 150 V

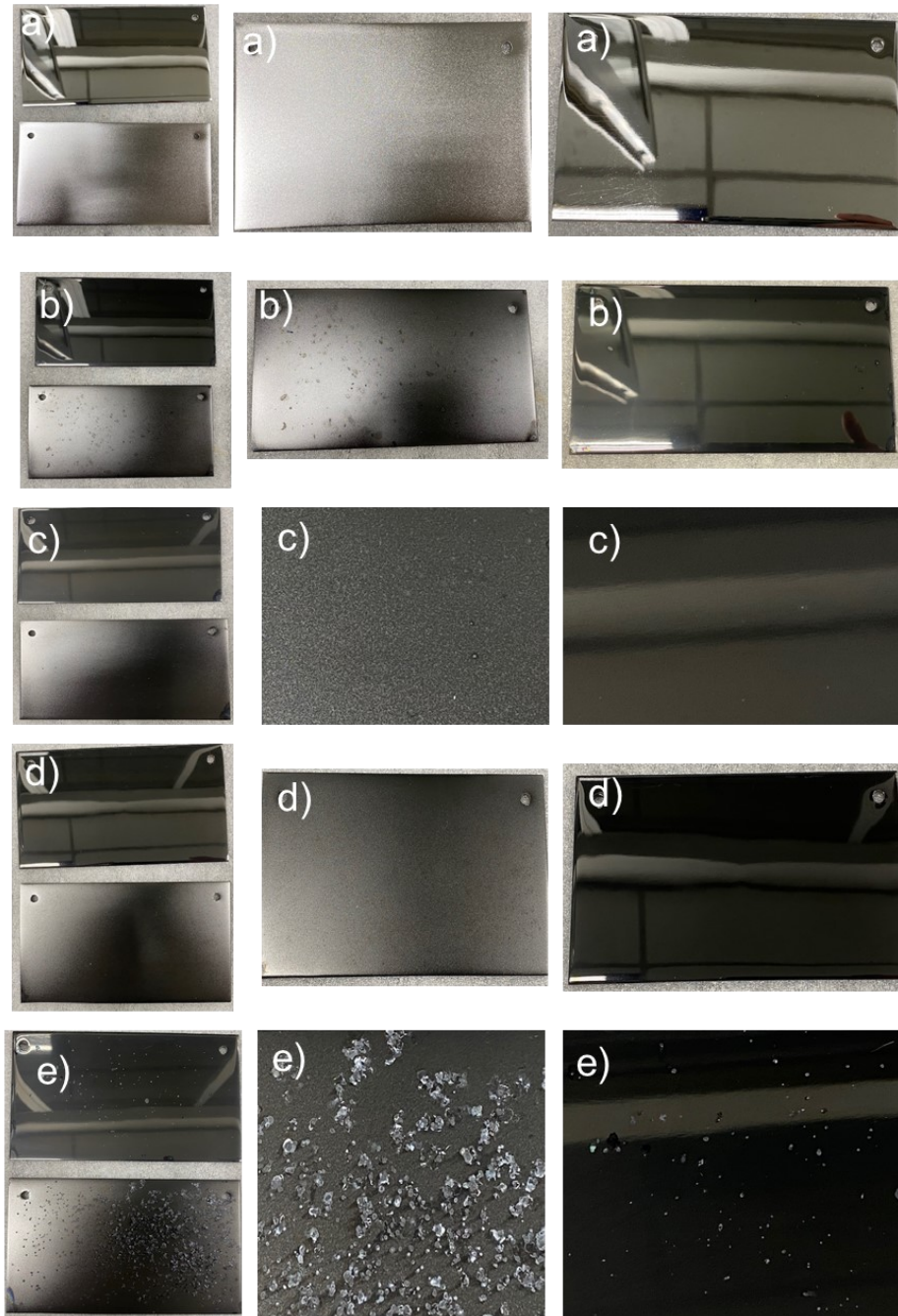


Fonte: O Autor (2021)

Os primeiros pontos de corrosão nas superfícies polidas nas camadas de TiCN depositadas por arco catódico, com potencial de Bias de 50 V e 150 V, apareceram com 168 horas de ensaio. Além disso, foi possível observar mais pontos de corrosão nas superfícies jateadas. Os substratos revestidos com (TiCr)CN tiveram um aumento significativo nos pontos de corrosão, além de apresentarem pontos esverdeados, fato esse que evidencia a corrosão no substrato de latão. As amostras revestidas por *sputtering* apresentaram pequenas manchas caracterizadas por uma deposição de sal

no substrato, porém não refletiram em danos à camada PVD. As amostras sem revestimento não apresentaram pontos de corrosão. A Figura 33 apresenta as amostras após 168 horas de ensaio.

Figura 33 - Ensaio de *saltspray* com 168 horas de duração. a) revestimento galvânico; b) camada de TiCN por arco catódico e Bias de 150 V; c) camada de TiCN por arco catódico e Bias de 50 V; d) camada de TiCN por *sputtering*; e) camada de (TiCr)CN por arco catódico e Bias de 150 V



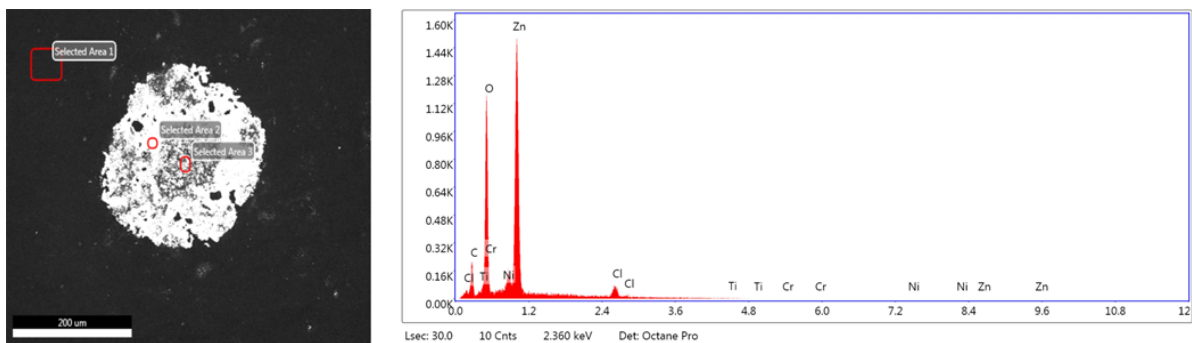
Fonte: O Autor (2021)

Ao final do ensaio foi possível observar que o substrato revestido apenas com a camada galvânica apresentou maior resistência contra corrosão. Todos filmes

apresentaram corrosão nos poros, conforme análise morfológica, Figura 28 e Figura 29, a presença de poros caracterizam um pite, acelerando uma corrosão por deslocamento galvânico, dada a diferença de potencial entre o filme PVD (base titânio) e as camadas inferiores de cromo, níquel e o substrato de latão com composição de cobre e zinco, fato esse avaliado por Kopacz e Schulz (1991) Figura 11.

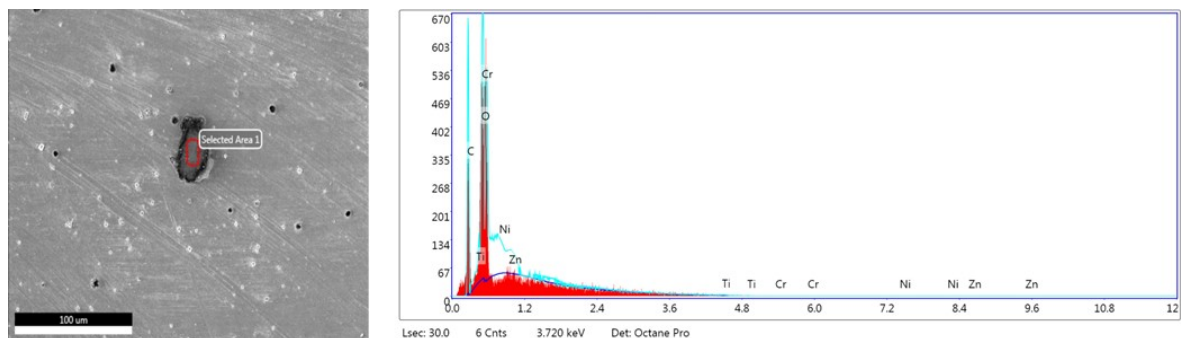
Dos revestimentos PVD aplicados, o revestimento por *sputtering* apresentou a maior resistência contra corrosão, com apenas o surgimento de pequenas manchas no acabamento jateado. Esse fato pode estar ligado a estrutura formada por esse filme, mais uniforme e com menor incidência de defeitos como *droplets*. Dessa forma, a camada por *sputtering* foi a que se mostrou mais espessa, Figura 25, além de apresentar uma maior uniformidade no filme, devido à alta energia empregada, característica nesse tipo de deposição, reduzindo a incidência de imperfeições e aumentando significativamente a resistência contra corrosão em ensaios de névoa salina.

Figura 34 - Análise EDS da área 2 do filme de TiCN depositado por *sputtering* em amostra jateada



Fonte: O Autor (2021)

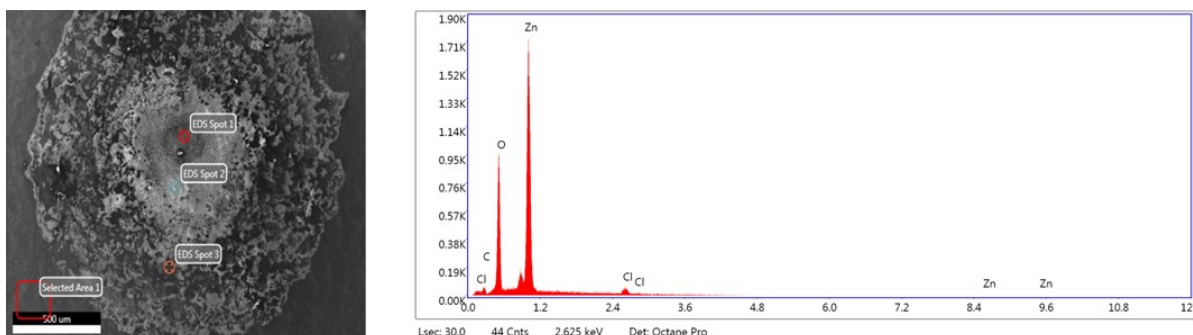
Figura 35- Análise EDS do filme de TiCN depositado por *sputtering* em amostra polida



Fonte: O Autor (2021)

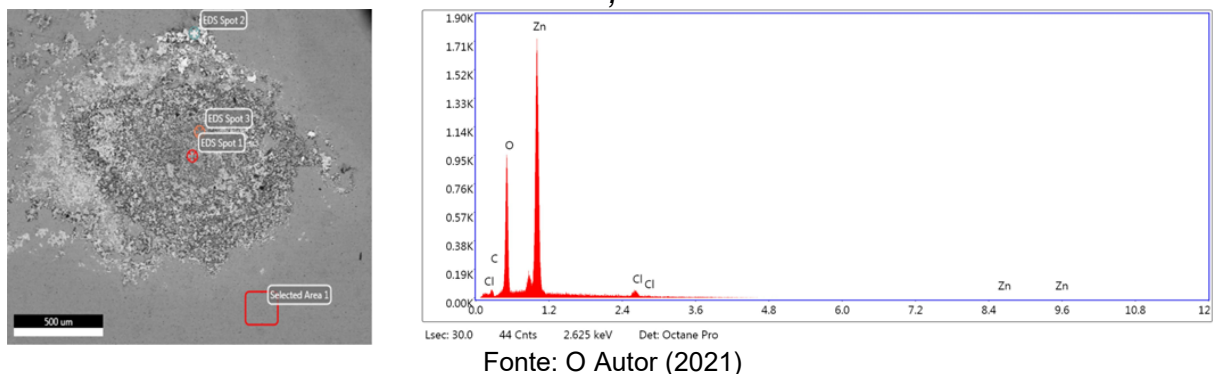
A Figura 34 mostra a análise do EDS em um dos pontos de corrosão na camada de *sputtering*, sobre um substrato jateado, enquanto a Figura 35 avalia o mesmo filme depositado sobre uma superfície polida. O pico de zinco na Figura 34 é observado durante a análise visual, o que caracteriza uma corrosão no substrato. Essa corrosão ocorre no zinco e não no cobre devido ao menor potencial de redução do zinco, o que leva a oxidação predominante do zinco ( $E_{red}^0 = -0,76$ ) frente ao cobre ( $E_{red}^0 = +0,34$ ). A corrosão nas camadas depositadas por *sputtering* foram menos aceleradas que nas camadas depositadas por arco, fato esse relacionado a uma camada mais espessa e com estrutura cristalina nanoestruturada. A diferença entre as duas amostras pode ser vista no EDS, uma vez que na superfície jateada é possível notar um pico de zinco, característico de uma corrosão no substrato o qual possui uma liga de cobre e zinco, que representa a oxidação no poro do filme, o que mostra uma corrosão por pite acelerada pelo deslocamento galvânico, após o ensaio de névoa salina. Já na camada polida, no ponto de corrosão avaliado, o EDS indicou a presença de cromo, ou seja, a corrosão do filme polido, após ensaio de névoa salina, está concentrada na camada galvânica de cromo. A diferença entre as duas superfícies se dá pela maior uniformidade do filme sobre a superfície polida, com menor incidência de defeitos e uma menor área de poros. O filme nanoestruturado e a camada mais espessa retardam o efeito da corrosão no filme depositado por *sputtering*, sendo esse menos perceptível na análise macroscópica e com análise possível apenas após o ensaio em um microscópio eletrônico de varredura.

Figura 36 - Análise EDS do ponto 1 do filme de TiCN depositado por arco com potencial de 50 V em amostra jateada



Fonte: O Autor (2021)

Figura 37 - Análise EDS do ponto 2 do filme de TiCN depositado por arco com potencial de 50 V em amostra polida

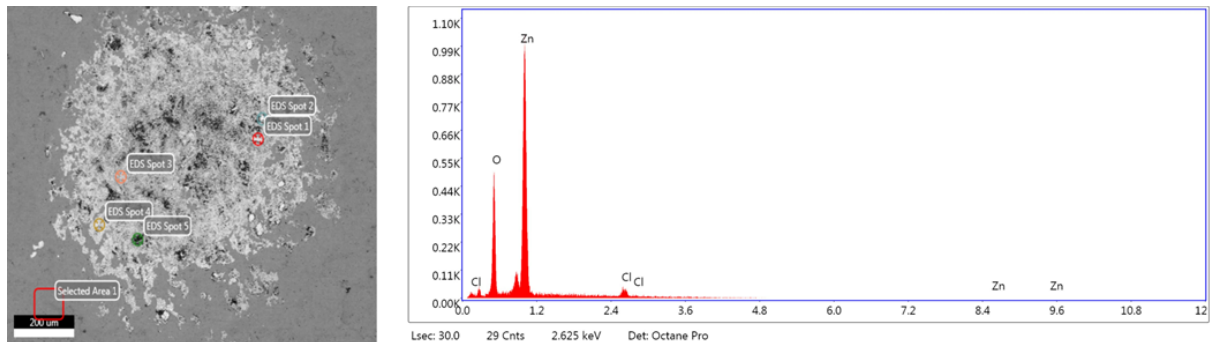


Fonte: O Autor (2021)

Analisando as camadas depositadas por arco catódico, todas apresentaram corrosão por *pitting*, acelerado pelo deslocamento como mostra a Figura 36 e a Figura 37, fato esse que caracteriza uma corrosão no substrato e não no filme, tanto nos acabamentos polidos quanto nos jateados.

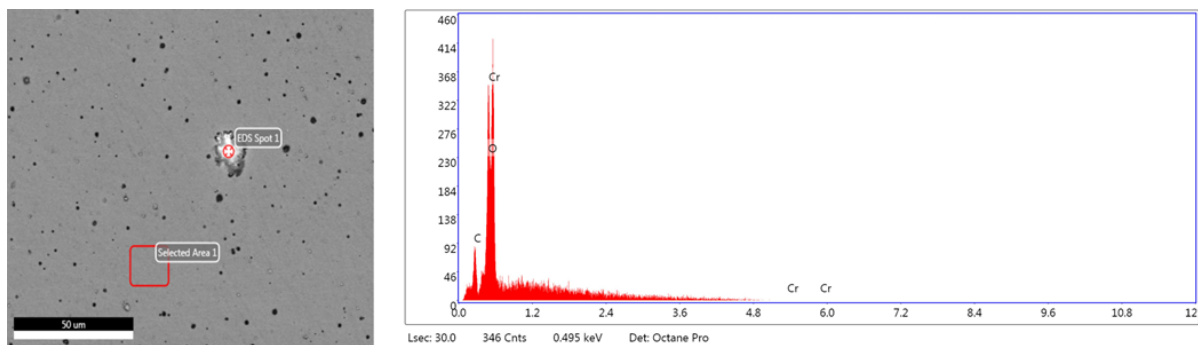
O filme que utilizou um potencial de Bias de 50 V apresentou menor resistência contra corrosão em ambos os acabamentos, com a oxidação da base caracterizada pela presença de zinco, observada nos EDSs da Figura 36 e da Figura 37. O pico de zinco se mostra acentuado nas duas amostras, porém pela imagem é possível perceber que a corrosão do filme sobre superfície jateada foi mais acelerada. Esse fato tem relação com a maior incidência de defeitos no substrato e pela maior presença de poros, porém ambos os filmes apresentaram corrosão antes das primeiras 168 horas de ensaio, conforme Tabela 12. Apesar de possuir uma estrutura colunar e uma espessura semelhante ao filme depositado com 150 V, o fato da corrosão no filme com potencial de 50 V ser mais acelerado está relacionado com a menor compactação do filme, permitindo poros maiores e acelerando a corrosão nesses pontos. No centro da Figura 36 é possível observar que a corrosão teve início no poro, o que caracteriza uma corrosão por pite que foi acelerada pela diferença de potencial entre o filme, as camadas galvânicas e o substrato.

Figura 38 - Análise EDS do ponto 4 do filme de TiCN depositado por arco com potencial de 150 V em amostra jateada



Fonte: O Autor (2021)

Figura 39 - Análise EDS do ponto 1 do filme de TiCN depositado por arco com potencial de 150 V em amostra polida



Fonte: O Autor (2021)

A camada de TiCN com o potencial de Bias de 150 V foi a que apresentou maior resistência contra corrosão entre os filmes depositados por arco, fato que está ligado com a camada formada quando se aplica um potencial de Bias maior, onde a estrutura se mostra colunar, porém mais compacta e com menor incidência de defeitos, quando comparada com o filme depositado com um potencial de 50 V. A Figura 38 apresenta o filme depositado em uma superfície jateada, apresentando resultado análogo às demais amostras com uma resistência contra corrosão inferior à superfície polida. Outro ponto é que na amostra jateada foi possível identificar a presença de níquel, caracterizando uma corrosão na base, enquanto na amostra polida, Figura 39, o pico do EDS indica cromo, o que mostra que a corrosão está ocorrendo na camada galvânica, fato que justifica a maior resistência contra corrosão dos filmes depositados sobre superfície polida.

Figura 40 - Análise EDS do ponto 1 do filme de (TiCr)CN depositado por arco com potencial de 150 V em amostra jateada

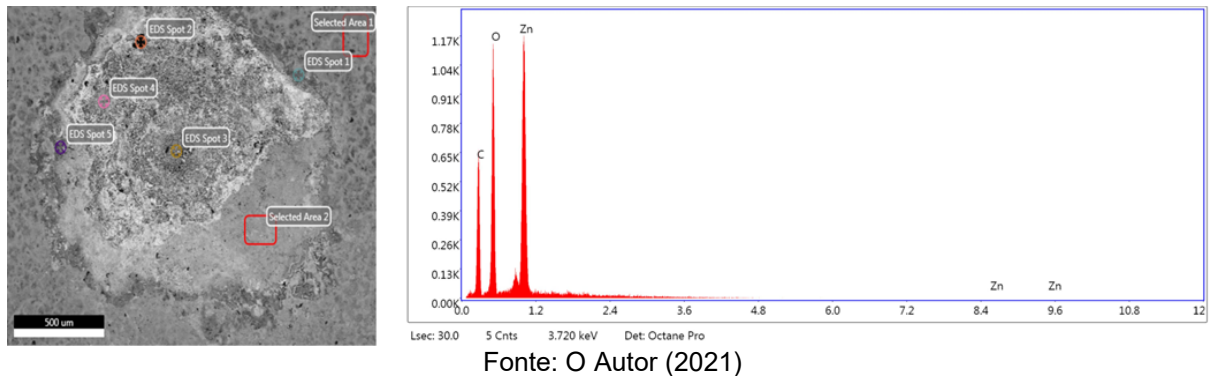
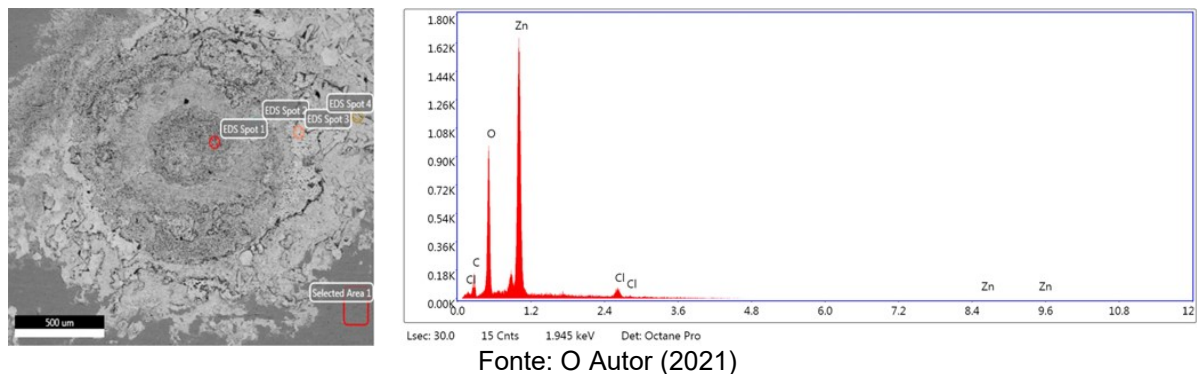


Figura 41 - Análise EDS do ponto 1 do filme de (TiCr)CN depositado por arco com potencial de 150 V em amostra polida



A análise por microscopia eletrônica de varredura permitiu caracterizar a camada formada e identificar os pontos que deram origem à corrosão. A camada de (TiCr)CN apresentou uma corrosão acelerada nos dois acabamentos, o que leva a supor que há uma menor aderência entre a camada e o substrato devido à deposição de cromo em conjunto com titânio. Além disso, uma corrosão por deslocamento galvânico pode ter sido acelerada pela presença de cromo no filme PVD, o que levou à corrosão das camadas de cromo e níquel e resultou na corrosão do substrato de latão, tanto na amostra polida quanto na amostra jateada, como mostra a Figura 40 e a Figura 41. Além da camada apresentar mais defeitos e uma aderência inferior às camadas de TiCN, fato observado no filme sobre substrato polido, Figura 41, nota-se que a corrosão nessa amostra foi mais acentuada que nos demais filmes depositados sobre substratos polidos. Um ponto observado na Figura 40 foi que apesar de o início da corrosão ocorrer no centro da imagem, ponto 3, a corrosão se propagou e deteriorou o filme até o ponto 1, onde o EDS indica apenas a presença de zinco.

Sendo assim, o filme formado resultou em uma corrosão mais acelerada que os demais filmes nos dois substratos estudados, como indica a Tabela 12, onde o filme de (TiCr)CN apresentou corrosão por pite, nos dois substratos, após 24 horas de análise, e devido ao deslocamento galvânico a corrosão se acelerou resultando no filme com menor resistência contra corrosão

A Tabela 12 sintetiza os resultados encontrados e indica que todos os filmes PVD sobre camada galvânica apresentam menor resistência contra corrosão frente às amostras apenas cromadas. Essa menor resistência está ligada a presença de poros no filme e a diferença de potencial entre o filme de titânio e as demais camadas do substrato. Comparando as camadas PVD, o filme depositado por *sputtering* apresentou maior resistência contra corrosão, fato esse relacionado a maior espessura do filme e a sua estrutura nanoestruturada. Dos filmes depositados por arco, os de TiCN se mostraram mais resistentes quando comparados aos de (TiCr)CN, uma vez que a presença de cromo e a morfologia do filme aceleraram a corrosão por deslocamento galvânico nos poros, gerando inicialmente uma corrosão por pite e se propagando ao longo do ensaio. Ao comparar o potencial de Bias aplicado na deposição do filme, um maior potencial resultou em uma maior compactação do filme e, conseqüentemente, uma maior resistência contra corrosão, quando comparado ao filme depositado com menor potencial.

De acordo com a norma ABNT NBR 10283, que aborda revestimentos eletrolíticos, as amostras precisam superar as 144 horas no ensaio de névoa salina neutra. Com base na norma, as amostras depositadas por *sputtering* e as amostras polidas, de TiCN depositadas por arco, atendem os requisitos. Em termos de rendimento, a mais adequada avaliando resistência contra corrosão é a do filme depositado por *sputtering*.

Tabela 12 - Resultados do ensaio de névoa salina

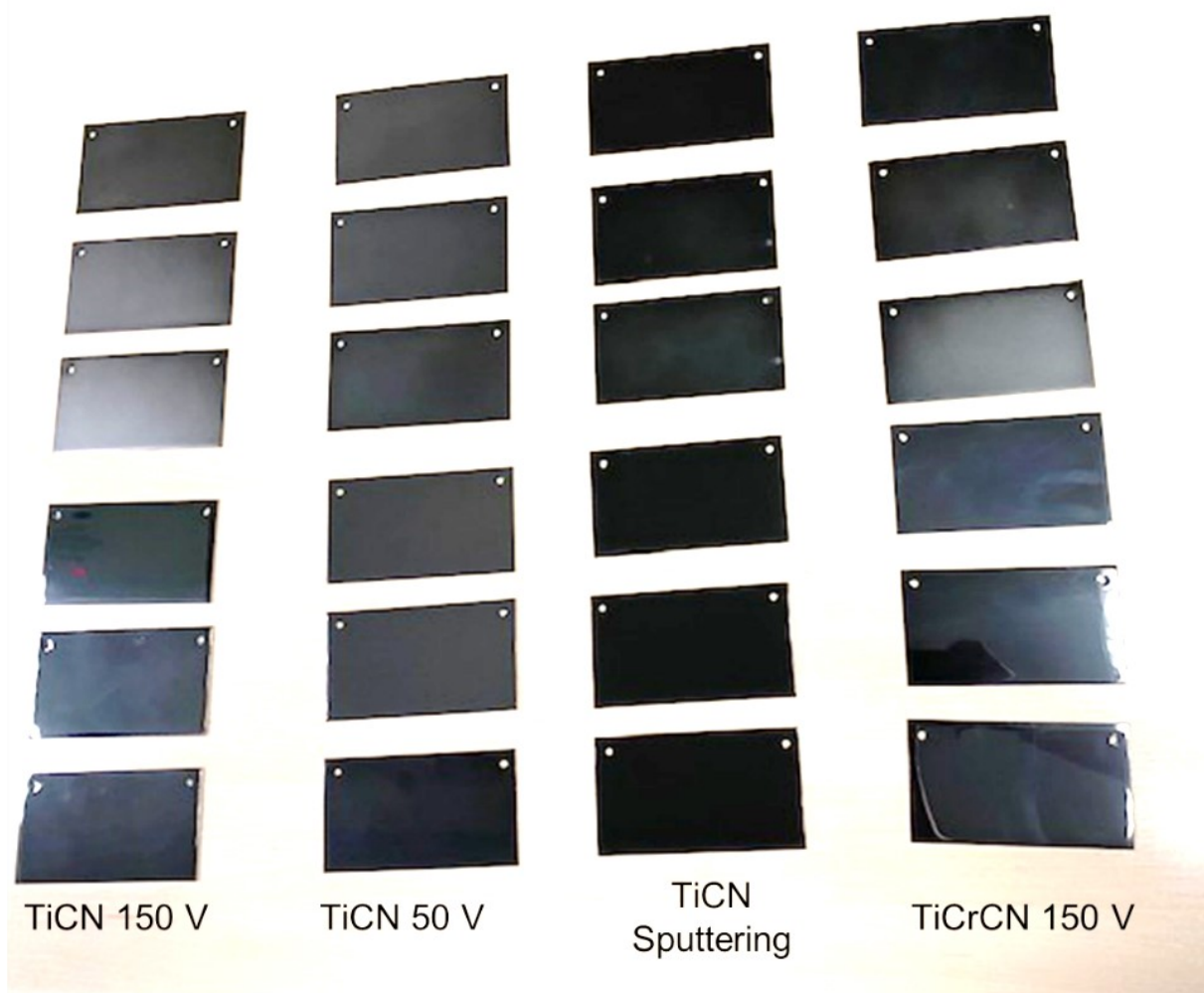
Ensaio	Avaliação do ensaio de névoa salina			
	24 h	72 h	168 h	264 h
Jateado TiCN 150V	-	Corrosão por Pites	Corrosão por Pites	Corrosão por Pites
Polido TiCN 150V	-	-	Corrosão por Pites	Corrosão por Pites
Jateado TiCN 50V	Corrosão por Pites	Corrosão por Pites	Aumento dos pontos de Pites	Aumento dos pontos de Pites
Polido TiCN 50V	-	-	Corrosão por Pites	Corrosão por Pites
Jateado TiCN Sputtering	-	-	Manchas na camada PVD	Aumento das manchas na camada PVD
Polido TiCN Sputtering	-	-	-	-
Jateado (TiCr)CN 150V	Corrosão por Pites	Aumento dos pontos de Pites	Corrosão generalizada	Corrosão generalizada
Polido (TiCr)CN 150V	Corrosão por Pites	Aumento dos pontos de Pites	Aumento dos pontos de Pites	Corrosão generalizada
Cromado polido	-	-	-	-
Cromado jateado	-	-	-	-



### 5.3 Análise Colorimétrica

A primeira análise das cores apresentadas nas diferentes técnicas de deposição foi a macroscópica. A Figura 42 apresenta as amostras avaliadas.

Figura 42 - Análise visual dos diferentes acabamentos PVD, realizado em triplicata para cada uma das superfícies e revestimentos



Fonte: O Autor (2021)

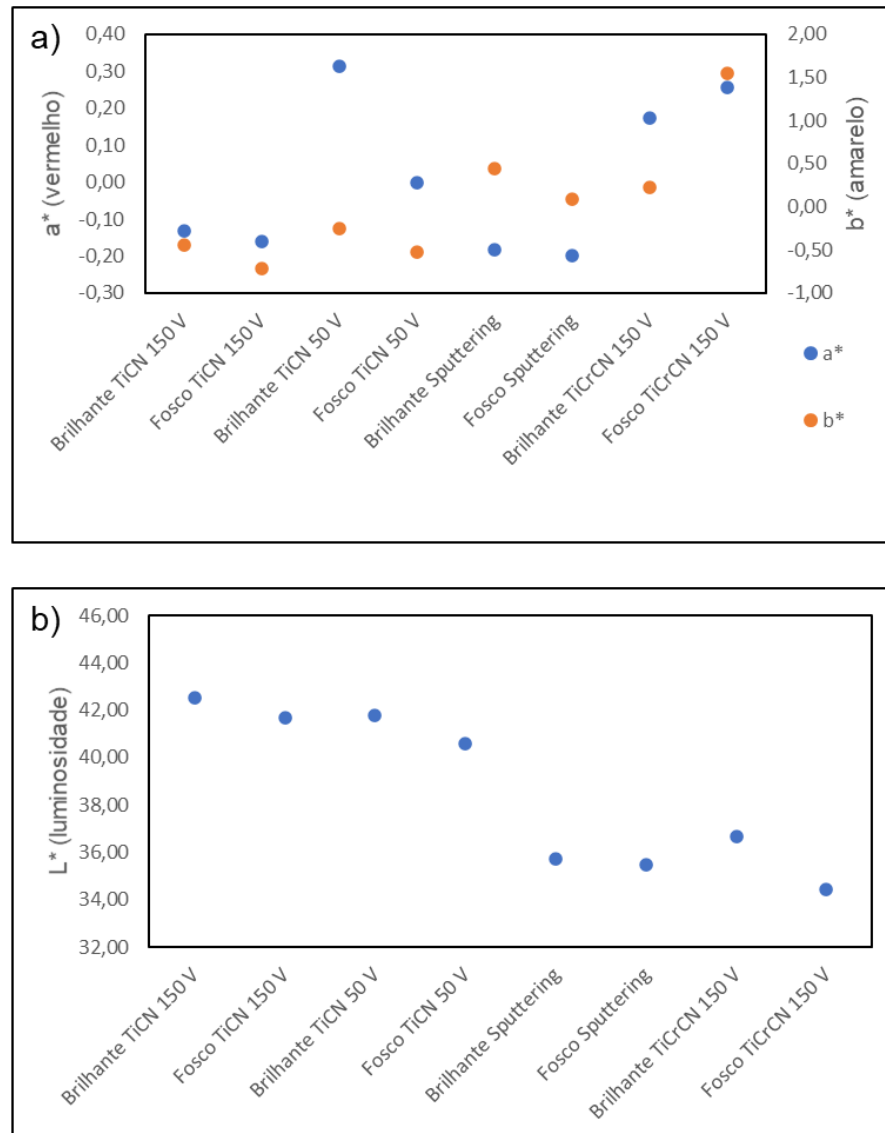
Através da análise visual foi possível observar que as amostras revestidas com (TiCr)CN apresentaram uma coloração mais acinzentada quando comparadas com as demais. Visualmente, a camada de TiCN revestida com um potencial de Bias de 50 V aparenta ser a com maior variação entre os substratos da mesma carga. A camada depositada por *sputtering* se mostrou a mais uniforme entre as análises e, além disso, a percepção entre a coloração dos componentes polidos frente aos jateados, nesse revestimento, aparenta ter pouca diferença. A camada de TiCN depositada com um

Bias de 150 V se mostra uniforme entre as amostras polidas, porém aparenta estar mais clara que a depositada por *sputtering*, apresentando também uma coloração mais próxima do cinza.

A coloração em filmes finos é resultado de algumas variáveis, como: a espessura do filme, intercamada depositada, substrato e ângulo de incidência de luz. Essas variáveis atuam no índice de refração, ângulo de reflexão e nos comprimentos de onda absorvidos e refletidos, influenciando na cor observada (Panjan *et al.* 2014). As amostras produzidas possuem um brilho intermediário, fator relacionado com o substrato cromado onde o filme foi depositado e a fina espessura da camada. A diferença entre a intercamada de titânio e a intercamada de cromo é sutil, porém a última apresenta uma coloração final mais acinzentada.

Os resultados da análise colorimétrica por espectrofotometria, seguindo as coordenadas do sistema *CIE* estão dispostos na Figura 43, onde a Figura 43a apresenta os parâmetros de  $a^*$  e  $b^*$  e a Figura 43b apresenta o parâmetro  $L^*$ .

Figura 43 - Variação de cor segundo os parâmetros  $a^*$ ,  $b^*$  (figura 25 a) e  $L^*$  (figura 25 b) em função dos parâmetros de deposição



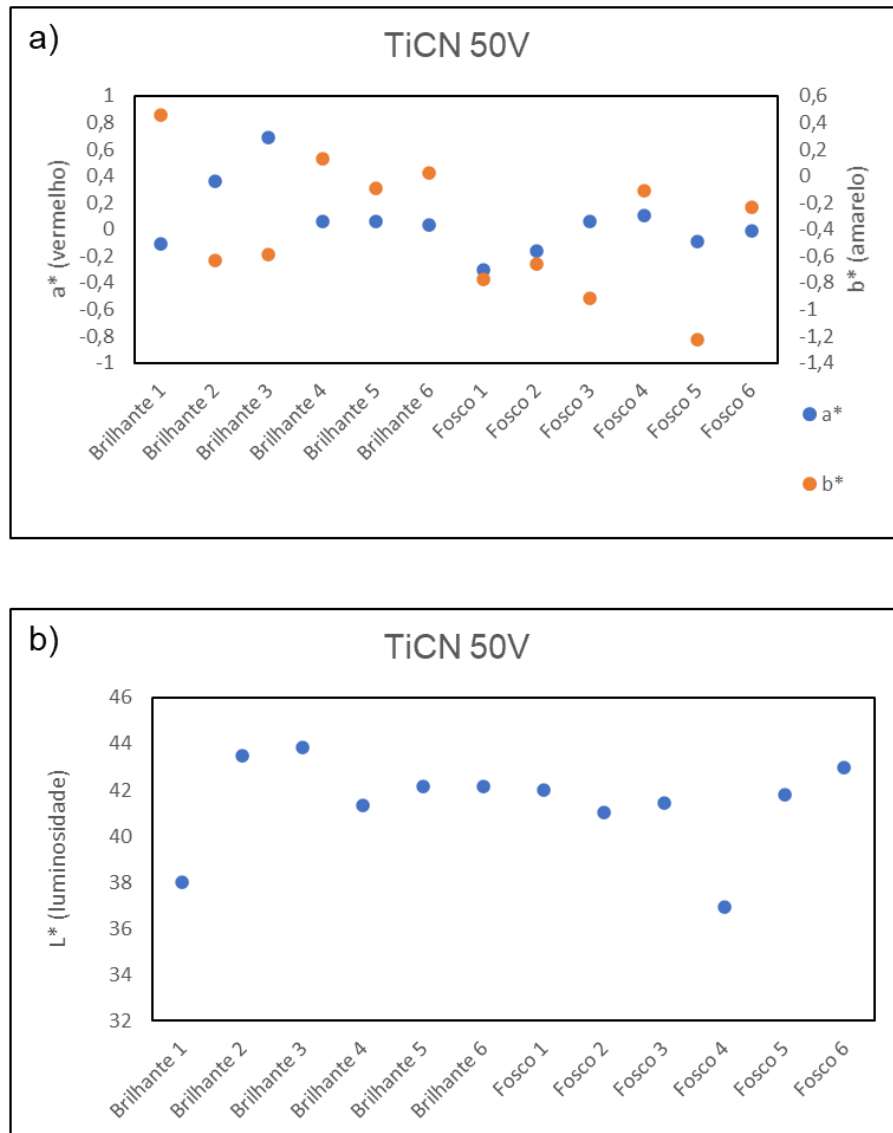
Fonte: O Autor (2021)

É possível observar uma maior variação no parâmetro  $b^*$ , o qual representa colorações amarelas, enquanto o parâmetro  $a^*$  (coloração vermelha) se mostra mais estável. Outro fator relevante é que a amostra depositada com TiCN a 50V apresentou a maior variação do parâmetro  $a^*$  entre os substratos polidos e jateados. A amostra revestida com potencial de 50 V apresentou também a maior variação no parâmetro  $b^*$  quando comparado o substrato polido com o jateado. A diferença de cor entre os substratos polidos e jateados está diretamente ligada com os picos e vales presentes no acabamento jateado e o fenômeno de reflexão da luz, uma vez que esse tipo de topografia causa uma alteração no raio refletido e gera a percepção de componente fosco, com menos brilho.

Analisando o parâmetro  $L^*$  é possível afirmar que todos os acabamentos polidos apresentam mais brilho que os jateados. Esse fenômeno tem relação direta com o substrato depositado, uma vez que o filme tende a copiar a rugosidade do substrato. Assim, uma vez que o substrato polido e cromado apresenta maior brilho, as amostras revestidas com PVD mantêm essa característica. Foi possível observar que as amostras com filme de TiCN depositadas por arco apresentaram um maior brilho, o que demonstra a forte interação entre as ligações Ti-Ti, as quais possuem um caráter metálico, com maior quantidade de elétrons livres. Essas ligações permitem um maior brilho para o filme quando comparado com as ligações Ti-Cr, e principalmente, uma quantidade superior de elétrons livres do que em camadas com características cerâmicas, compostas por ligações covalentes, como é o caso das ligações Ti-C e Ti-N. Como é possível observar na Tabela 10, o filme depositado por *sputtering* foi o que apresentou maior percentual em massa de titânio, além de formar um filme mais estruturado e espesso quando comparado com os demais. A maior concentração de titânio e a formação cristalina do filme refletiram na maior estabilidade da cor tanto no substrato polido quanto no jateado, Figura 45, resultado esse positivo para uma aplicação com fim decorativo.

Nota-se, também, uma variação muito grande entre os componentes revestidos com TiCN a 50V, em uma mesma carga. Essa variação está diretamente ligada com a deposição do filme e, dessa forma, é possível analisar que o Bias mais baixo resultou em uma menor uniformidade da camada depositada, causando uma variação na coloração no mesmo substrato e entre os substratos da mesma carga, como mostra a Figura 44.

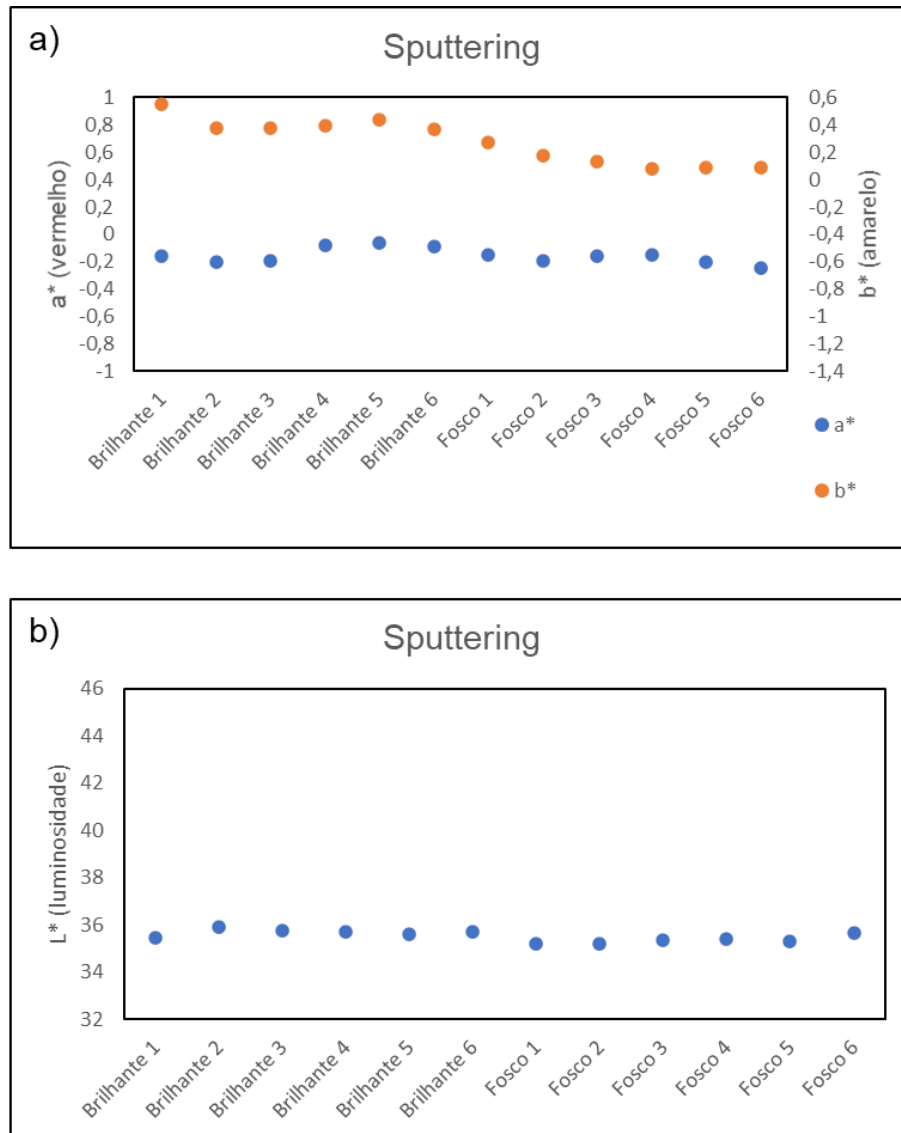
Figura 44 - Variação de cor segundo os parâmetros  $a^*$ ,  $b^*$  (a) e  $L^*$  (b) em camada de TiCN depositada a um potencial de Biais de 50V



Fonte: O Autor (2021)

O ensaio que apresentou uma camada mais uniforme entre os componentes da mesma carga foi o ensaio depositado por *sputtering*, como mostra a Figura 45, inclusive entre acabamentos polidos e jateados, entre todas as amostras geradas. Devido à grande energia presente nesse método de deposição, é possível afirmar que todos os substratos, independentemente da posição, são revestidos de forma igual, fator esse que permite uma camada estável e uma coloração homogênea em todos os componentes e ao decorrer de um substrato. Assim, é possível observar que a deposição por *sputtering* mitiga a influência do brilho. A estabilidade de cor entre componentes é um fator de extrema importância no segmento decorativo, visto que a harmonia entre as partes é fundamental em produtos com acabamentos coloridos.

Figura 45 - Variação de cor segundo os parâmetros  $a^*$ ,  $b^*$  (a) e  $L^*$  (b) em camada de TiCN depositada por *sputtering*



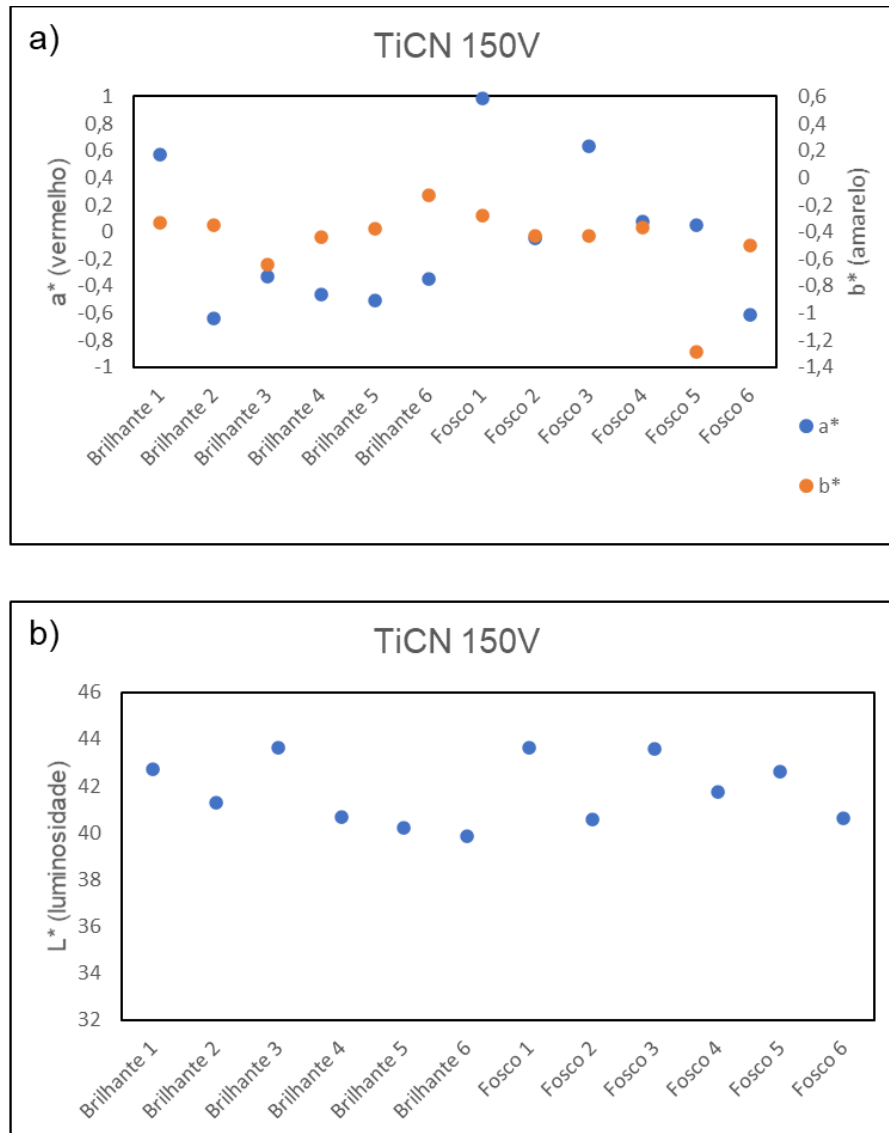
Fonte: O Autor (2021)

As camadas depositadas com um potencial de 150 V, mesmo em filmes distintos, mostraram uma uniformidade razoável, Figura 46 e Figura 47, o que valida o fato de que uma maior energia na deposição permite uma maior homogeneidade na carga. Apesar da camada de (TiCr)CN apresentar um brilho mais próximo do filme depositado por *sputtering*, a variação nos parâmetros  $a^*$  e  $b^*$  resulta em tons leves de vermelho, que passam a percepção de um filme acinzentado. Dessa forma, em termos de coloração, a camada de TiCN com o potencial de Bias de 150V foi a que mais se

aproximou de uma camada preta ideal, encontrada na deposição por *sputtering*, fato relacionado principalmente a estabilidade do parâmetro  $b^*$  tanto nos substratos polidos quanto nos jateados. A diferença entre os filmes de TiCN depositados por *sputtering* e arco com o potencial de 150 V está na variação dos parâmetros  $a^*$  e  $L^*$  quando comparados o substrato polido e jateado, uma vez que o filme depositado por *sputtering*, por apresentar um filme nanoestruturado, mais espesso, resultou em uma maior estabilidade entre todas as amostras da carga, além de intensificar o efeito das ligações Ti-Ti, Ti-C e Ti-N.

Um ponto que auxiliou a estabilidade do parâmetro  $L^*$  foi o maior teor de carbono no filme formado, visto isso, os filmes de *sputtering* e (TiCr)CN, que apresentaram maior presença de carbono, tiveram a maior estabilidade do parâmetro  $L^*$  em todas as amostras da carga. Em análise do EDS, foi possível observar que a menor concentração de titânio reduziu a estabilidade dos parâmetros  $a^*$  e  $b^*$ , como encontrado na Figura 47a.

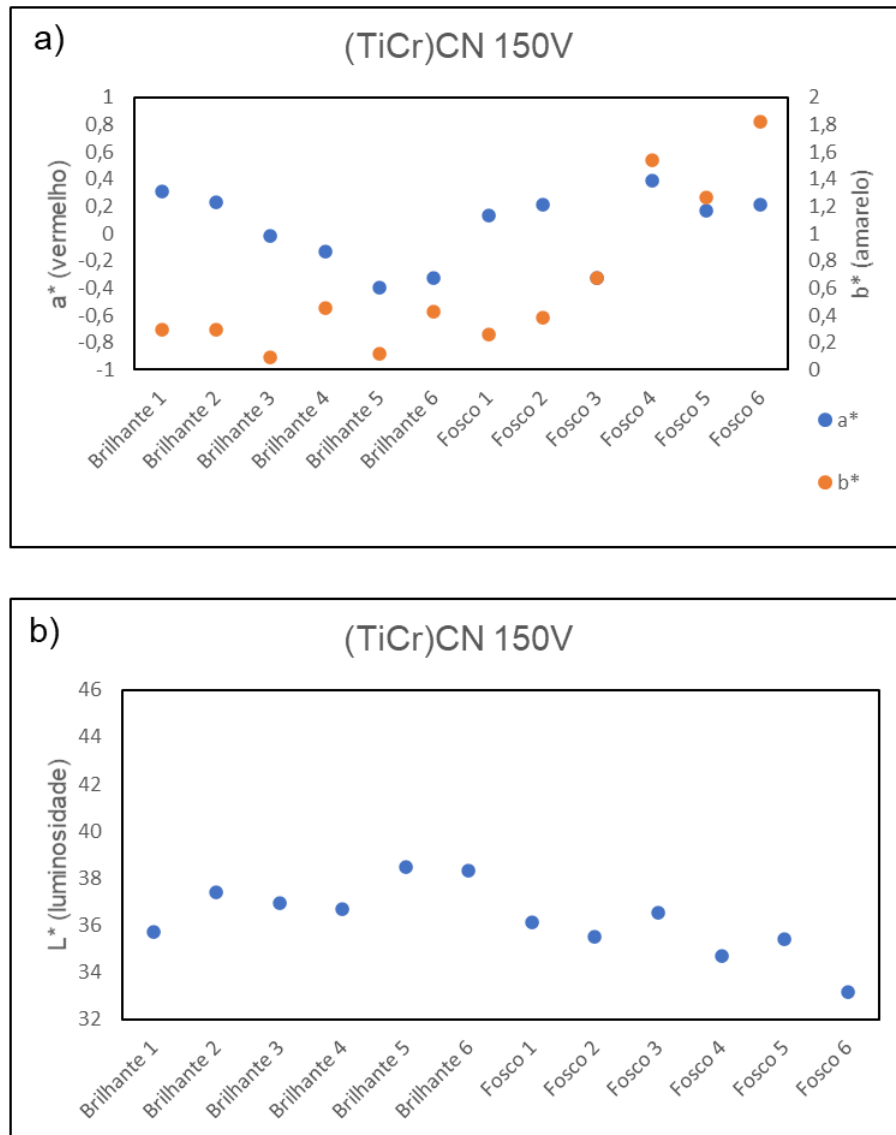
Figura 46 - Variação de cor segundo os parâmetros  $a^*$ ,  $b^*$  (a) e  $L^*$  (b) em camada de TiCN depositada a um potencial de Bias de 150V



Fonte: O Autor (2021)



Figura 47 - Variação de cor segundo os parâmetros  $a^*$ ,  $b^*$  (a) e  $L^*$  (b) em camada de (TiCr)CN depositada a um potencial de Bias de 150V



Fonte: O Autor (2021)

## 5.4 Análise de Dureza

Após o ensaio de indentação foram calculadas as alturas do ponto em cada corpo de prova, de acordo com a equação 2, conforme Tabela 13.

Tabela 13 - Cálculo de altura após ensaio de indentação

Amostra	Altura média ( $\mu\text{m}$ )
50V P	1,1
50V J	1,2
150V P	1,1
150V J	1,1
SPT P	1,0
SPT J	1,0
TiCrCN P	1,2
TiCrCN J	1,2
CR	1,3
CRJ	1,3

Ao analisar os valores das alturas calculadas é possível afirmar que a dureza medida no ensaio é referente ao sistema envolvendo filme PVD e camadas eletrodepositadas de níquel e cromo. A altura da indentação deve possuir no máximo 10% da espessura no filme e, como a camada de níquel possui aproximadamente 10  $\mu\text{m}$ , a camada de cromo 0,5  $\mu\text{m}$  e o filme PVD cerca de 1  $\mu\text{m}$ , dependendo do método de deposição, é possível afirmar que a dureza medida representa o conjunto de filmes eletrodepositados e filme PVD. Dessa forma é possível avaliar o filme como um todo e reproduzir de forma real o desempenho do filme e substrato. Outro fator de grande importância é a espessura do filme e, visto isso, o filme por *sputtering* obteve uma maior eficiência na etapa de deposição, resultando em um filme mais espesso e, como consequência, mais duro.

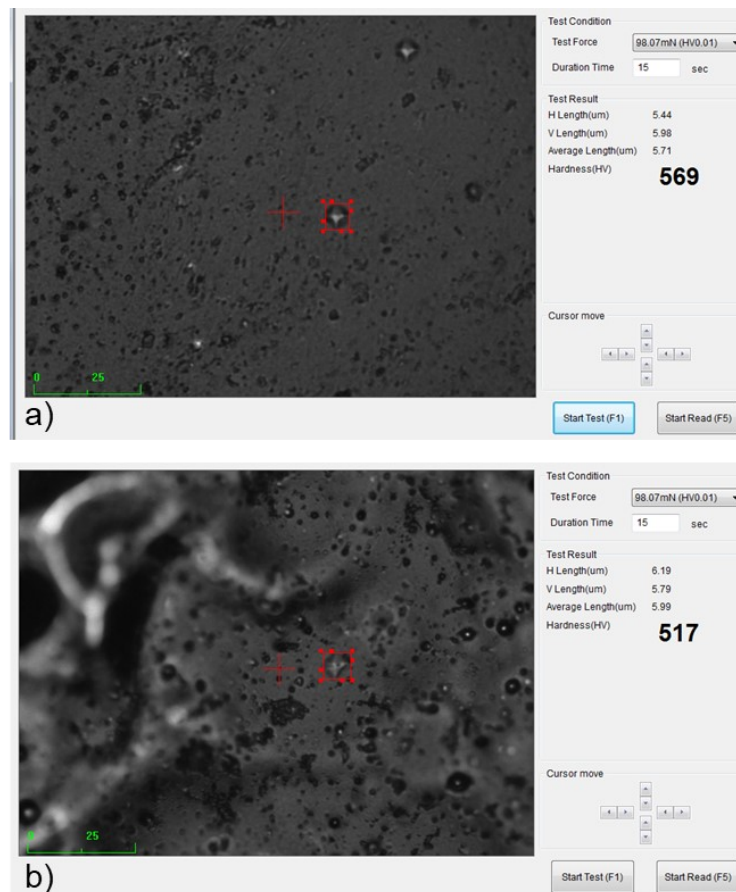
A Tabela - 14 apresenta o valor médio de dureza Vickers dos diferentes filmes analisados.

Tabela - 14 Resultados do ensaio de dureza

Amostra	Dureza média(HV)
50V P	583,3
50V J	571,3
150V P	667,3
150V J	644,3
SPT P	848,0
SPT J	847,7
TiCrCN P	563,0
TiCrCN J	523,0
CR	472,0
CRJ	440,7

Como é possível observar a diferença entre as amostras polidas e jateadas é muito sutil, não passando dos 7% no caso das amostras cromadas e inferior a 1% nos filmes depositados por *sputtering*. O fato da dureza se manter estável frente aos substratos polidos e jateados mostra a homogeneidade na deposição do filme em ambos os substratos. A dureza dos filmes sobre superfícies jateadas está relacionada à maior incidência de poros e à maior dificuldade de medição nesses filmes. A Figura 48 mostra a indentação sobre um filme na superfície polida e na superfície jateada.

Figura 48 - Indentação sobre filme de TiCN com potencial de 50V sobre uma superfície polida (a) e jateada (b)

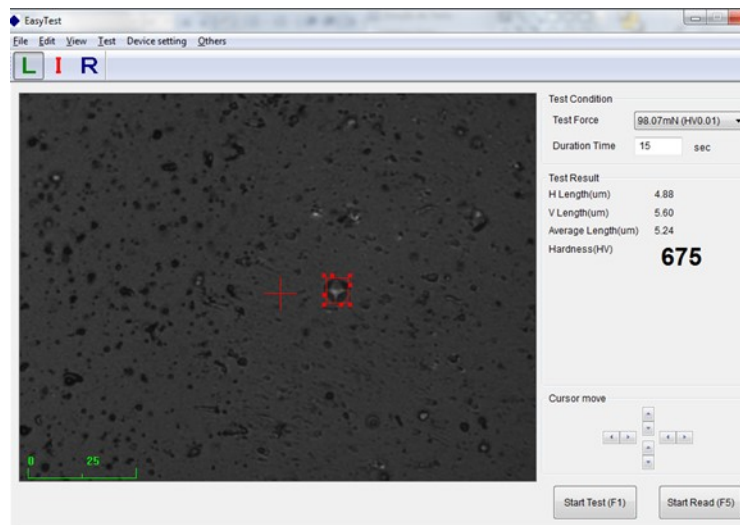


Fonte: O Autor (2021)

Ao analisar as amostras é possível observar que a menor dureza encontrada é no filme sem revestimento PVD. Dessa forma, pode-se afirmar que a camada galvânica possui uma dureza inferior aos filmes PVD e que a dureza do sistema aumenta após a deposição dos filmes a base de titânio.

Dos filmes estudados, o de (TiCr)CN apresentou a menor dureza, fato esse ligado à estrutura colunar e à presença de cromo no filme. A análise indica que a presença de cromo reduz a dureza do filme quando comparado aos filmes de TiCN. Ao analisar o potencial de Bias empregado na deposição do filme, foi possível observar que o potencial mais alto apresentou uma maior dureza. A maior dureza do filme de TiCN depositado com um potencial de 150V comprova que o filme é mais compacto e, conseqüentemente, mais duro que o filme depositado com um potencial de 50V. Apesar de ambos os filmes apresentarem estrutura colunar e uma espessura semelhante, o resultado indica que um maior potencial aumenta a dureza e aproxima o filme da resistência do filme depositado por *sputtering*. A Figura 49 apresenta um dos resultados encontrado no ensaio do filme de TiCN depositado por arco catódico com um potencial de 150V sobre uma superfície polida.

Figura 49 - Indentação sobre filme de TiCN depositado com potencial de 150V sobre um substrato polido

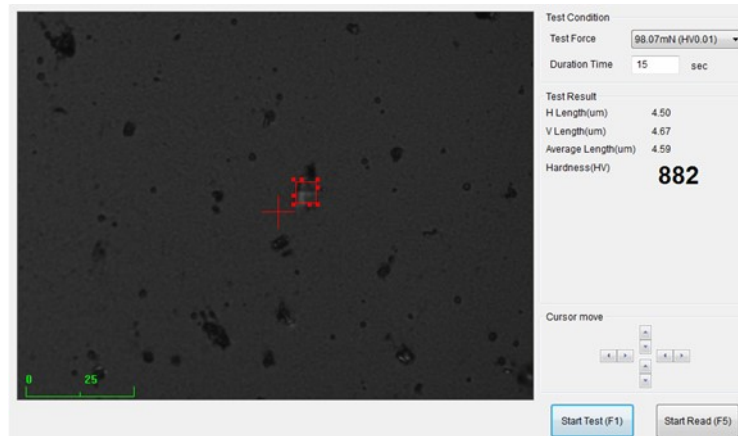


Fonte: O Autor (2021)

O filme depositado por *sputtering* foi o que apresentou maior dureza, com aproximadamente 850 HV, o que representa praticamente o dobro da dureza da amostra sem filme PVD, 50% maior que a dureza encontrada no filme de (TiCr)CN e no filme depositado com potencial de 50V e aproximadamente 30% maior que o filme de TiCN depositado com um potencial de 150V. A maior dureza do filme depositado por *sputtering* está diretamente ligada à sua estrutura morfológica nanoestruturada, com maior energia de deposição e a maior espessura desse filme frente aos demais.

A Figura 50 apresenta o teste na camada depositada por *sputtering* sobre um substrato polido.

Figura 50 - Indentação sobre filme de TiCN depositado por *sputtering* sobre um substrato polido



Fonte: O Autor (2021)

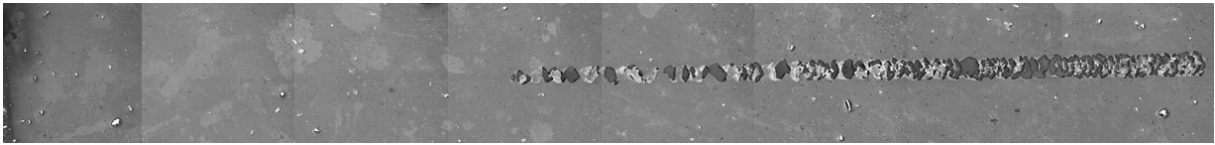
Outro ponto observado é que a estrutura colunar e a presença de poros reduzem a dureza do filme depositado (Jang e Matsubara (2005)). Como todos os filmes apresentam poros, o fato do filme depositado por *sputtering* ser o único que apresentou uma camada nanoestruturada resultou na sua maior dureza frente aos demais filmes.

## 5.5 Esclerometria Linear

A resistência tribológica é de extrema importância para filmes decorativos a fim de garantir a integridade do filme. O teste de esclerometria linear permite quantificar as forças de adesão do filme ao fornecer a carga crítica para início do processo de deformação plástica (Lc1) e a carga crítica para início do processo de delaminação (Lc2).

A rugosidade do filme pode prejudicar o ensaio de esclerometria, já que a irregularidade da superfície não permite que a força seja aplicada de maneira contínua, alterando o resultado e não sendo conclusivo para a comparação do filme formado. Como a análise morfológica mostrou que os filmes depositados sobre superfícies polidas e jateadas são semelhantes, o ensaio foi realizado apenas para os filmes depositados sobre a superfície polida, a fim de evitar ensaios inconclusivos como o apresentado na Figura 51.

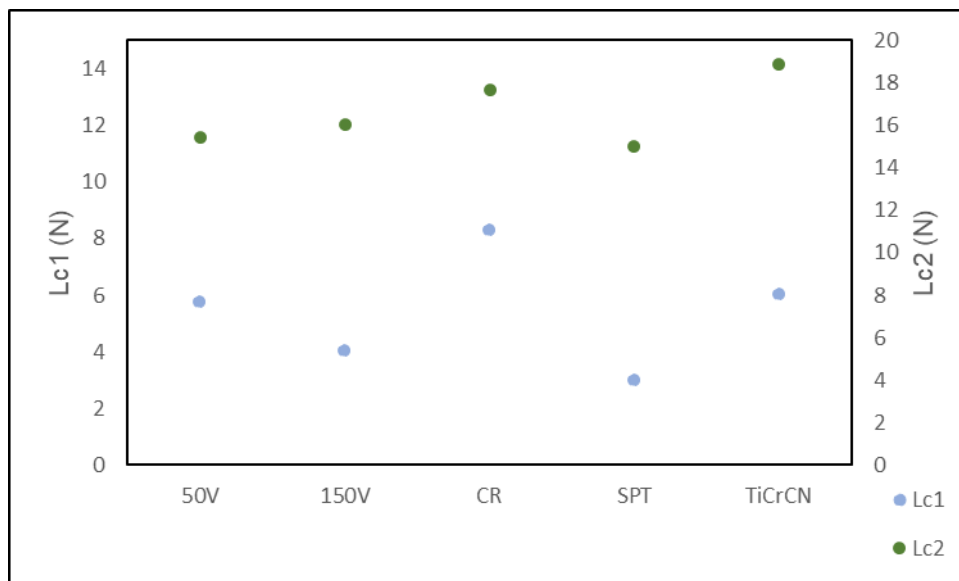
Figura 51 - Esclerometria realizado sobre filme depositado por *sputtering* em um substrato jateado.



Fonte: O Autor (2021)

Os ensaios foram realizados em todos os filmes depositados e, também, em um corpo de prova apenas com a camada eletrodepositada. O objetivo foi avaliar o desempenho do filme antes e após o processo de PVD. Após ensaio de riscamento, as amostras foram avaliadas no MEV para analisar e caracterizar a deformação nos filmes. A determinação das cargas críticas se deu por meio da análise da emissão acústica, coeficiente de atrito e imagens obtidas no microscópio eletrônico de varredura. A Figura 52 apresenta os resultados obtidos na análise.

Figura 52 - Lc1 e Lc2 dos diferentes filmes estudados



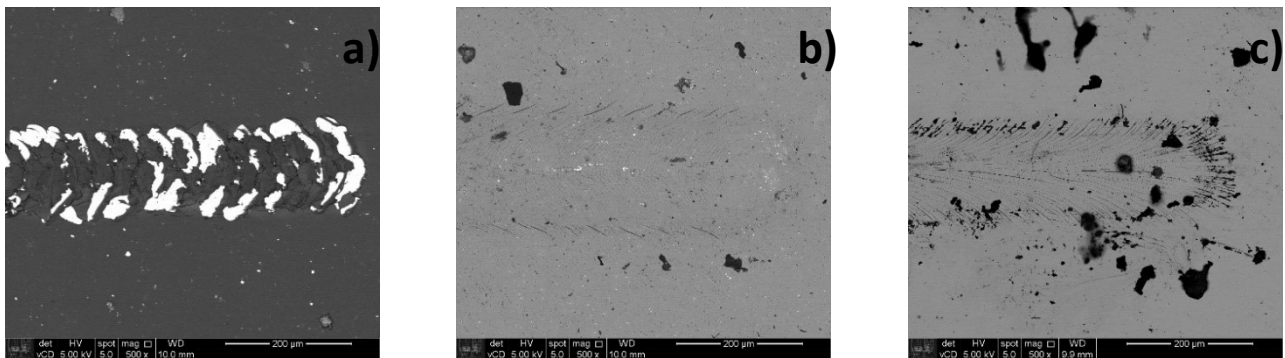
Fonte: O Autor (2021)

Após o ensaio foi possível observar que os revestimentos que apresentaram maior dureza foram os de valores inferiores de Lc1. Isso ocorre uma vez que materiais mais dúcteis possuem uma menor resistência contra a deformação plástica. Avaliando a ductilidade dos materiais, a intercamada de cromo e a presença de cromo no filme de (TiCr)CN fez com que o filme se tornasse menos dúctil, possuindo assim a maior carga Lc1, de aproximadamente 6N. O substrato sem revestimento PVD foi o que

apresentou maior resistência contra deformação plástica, resultando em um Lc1 de 8,28 N.

A resistência do filme contra a delaminação apresentou pouca diferença entre as amostras. Os filmes depositados por TiCN resistiram menos que o filme depositado por (TiCr)CN. As ligações Ti-Ti e a maior compactação do filme depositado por *sputtering* resultaram em filmes mais tensionados e, como consequência, mais propícios a sofrerem delaminação. O filme de (TiCr)CN, devido à presença do cromo e a menor ductilidade da camada, resultou em valores superiores de carga crítica Lc2. Apesar da diferença, todos os filmes resistiram à cargas acima de 10N contra a delaminação, resultado satisfatório para aplicação de filmes decorativos.

Figura 53 - Análise de falha do filme depositado por *sputtering* (a), TiCN com potencial de 150v (b) e amostra depositada com camadas galvânicas (c)

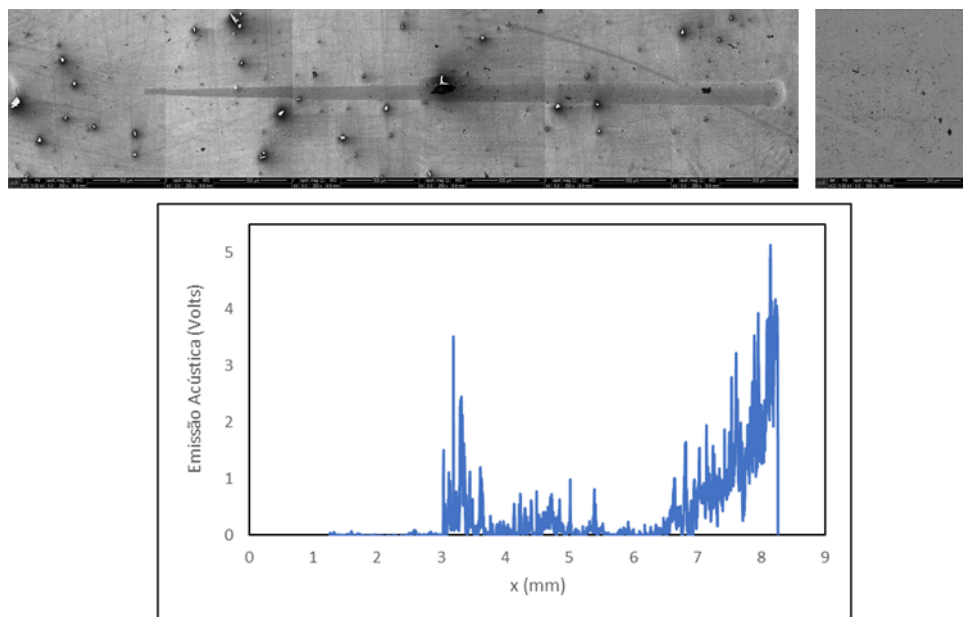


Fonte: O Autor (2021)

A Figura 53 apresenta a falha de diferentes filmes após ensaio de esclerometria linear. Segundo a norma ASTM é possível classificar essas falhas como: fragmentação em cunha para o filme depositado por *sputtering*; fragmentação lateral para o filme depositado por arco e potencial de 150V; fratura para o filme eletrodepositado. A Figura 53 permite observar que os filmes PVD apresentam tensão residual compressiva, além de um filme dúctil e quebradiço. A falha nos filmes PVD se dá em pontos de alta tensão, fato esse que justifica a menor resistência do filme depositado por *sputtering*, onde a camada nanoestruturada, mais compacta, resulta em uma menor resistência contra a deformação plástica e contra a delaminação. A fratura do filme eletrodepositado caracteriza-o como menos dúctil e mais resistente a deformação plástica e a delaminação, apresentando apenas pequenas trincas e o início da delaminação apenas no final do ensaio. Como é possível observar na Figura

54, o filme de (TiCr)CN, apesar da presença de cromo no filme e em sua intercamada, apresentou uma falha semelhante ao encontrado no filme de TiCN com potencial de 150V. A presença do cromo auxiliou na resistência frente à deformação plástica e delaminação, porém o alto potencial aplicado e presença de titânio tornou o filme mais dúctil que a amostra depositada apenas por eletrodeposição. Para identificar o início da deformação foi necessário avaliar a imagem capturada por microscopia eletrônica de varredura e analisar o gráfico de emissão acústica.

Figura 54 - MEV do ensaio de esclerometria linear e gráfico referente a emissão acústica da amostra de (TiCr)CN



Fonte: O Autor (2021)

Outro ponto comum entre os filmes PVD é a presença de poros e defeitos no filme, pontos esses que reduzem a resistência do filme e a carga crítica de todas as amostras analisadas.

Ao analisar a falha dos filmes formados, é possível correlacionar a falha do filme por *sputtering* ao maior tensionamento do filme, resultado da técnica de deposição e da maior espessura do filme. Dado esse tensionamento, a falha resultou na quebra do filme, fragmentando a camada. Por outro lado, os filmes mais finos e menos tensionados, por serem menos estressados, deformaram menos com trincas menores acompanhando o sentido do risco, como observado na Figura 53 b e c.



## 6 Conclusões

No presente trabalho foi possível observar o comportamento das diferentes camadas depositadas em relação à morfologia do filme, coloração, resistência contra corrosão e tribológica.

A análise morfológica dos filmes permitiu avaliar que a camada depositada por *sputtering* apresentou a maior taxa deposição e maior compactação, resultando em um filme mais espesso e com estrutura nanoestruturada, fato ligado à maior energia aplicada nesse tipo de deposição. Os filmes depositados por arco catódico apresentaram uma estrutura colunar, sendo o filme de (TiCr)CN mais espesso que os filmes de TiCN, porém o primeiro apresentou uma maior incidência de defeitos no filme. O maior potencial de Bias auxiliou na maior compactação do filme, fato esse observado na comparação dos filmes de TiCN depositados por arco. A estrutura do filme formado sobre a superfície polida e jateada foi semelhante, todos os filmes apresentaram poros e os filmes depositados por arco resultaram em uma maior incidência de defeitos, ocasionados pela estrutura formada e a presença de *droplets*.

Em termos de coloração, notou-se uma menor variação de cor na camada depositada por *sputtering*. Dessa forma, é possível concluir que a camada depositada por *sputtering* é mais homogênea que as camadas depositadas por arco catódico. Além disso, na percepção visual, a camada por *sputtering* foi a que apresentou a cor mais próxima da desejada, tanto no acabamento brilhante quanto no acabamento fosco.

Comparando as camadas depositadas por arco, foi observado que um menor potencial de Bias gera uma camada menos homogênea, fato esse ligado a uma menor energia de deposição, o que gera, conseqüentemente, uma camada mais fina, uma menor uniformidade na camada e menor estabilidade no processo. Outro ponto é que a camada de (TiCr)CN apresenta uma maior variação nos parâmetros  $a^*$  e  $b^*$ , resultando em uma camada mais próxima do cinza, quando comparada com a camada de TiCN depositada sob as mesmas condições. Por outro lado, a maior concentração de carbono no filme de (TiCr)CN gerou uma maior estabilidade no parâmetro  $L^*$ .

No ensaio de névoa salina percebeu-se uma maior resistência à corrosão nas amostras depositadas por *sputtering*, além de um índice menor de corrosão nos substratos polidos do que nos jateados.

A camada depositada por *sputtering*, nos dois acabamentos, não apresentou corrosão, devido ao fato dessa camada apresentar uma menor incidência de defeitos, e possuir uma estrutura nanoestruturada, o que dificulta a corrosão por deslocamento galvânico. A maior energia de deposição e a maior espessura do filme resultaram em uma maior homogeneidade nas duas superfícies, além da maior resistência contra corrosão.

Ao avaliar de forma isolada as deposições pela técnica de arco catódico, observou-se uma maior resistência à corrosão na camada de TiCN a 150 V quando comparado com o potencial de 50 V. Esse resultado está ligado a maior compactação da camada no potencial de 150V, além da menor incidência de defeitos no filme formado. Ao comparar a camada de TiCN com a camada de (TiCr)CN observa-se uma resistência muito menor na camada que contém cromo, fator que pode ser resultado de uma menor aderência da intercamada de cromo, além da presença de trincas na deposição do cromo. Outro fator que impactou na resistência dos filmes de (TiCr)CN foi a menor concentração de titânio, que mesmo se mostrando mais espesso foi o filme com menor resistência contra corrosão.

Na análise tribológica, o ensaio de dureza avaliando o sistema níquel, cromo e PVD foi mostrou que a presença do filme PVD aumenta a dureza do sistema. O filme depositado por *sputtering* apresentou a maior dureza entre as amostras observadas, já os filmes depositados por arco obtiveram valores próximos. A camada nanoestruturada do filme de *sputtering*, além da sua maior espessura, auxiliou na maior dureza do filme. Já a estrutura colunar dos filmes depositados por arco apresentou uma dureza inferior. A presença de cromo no filme reduziu a dureza, fato esse ligado a menor ductilidade do cromo. O maior potencial de Bias aumentou a compactação do filme e, como consequência, resultou em um filme mais duro.

Os resultados dos ensaios de esclerometria linear mostraram uma menor resistência dos filmes PVD frente ao substrato cromado, o que se deve a maior compactação dos filmes PVD e maior tensionamento da camada formada. Dessa

forma, a presença de cromo e o menor potencial de Bias aumentaram a resistência do filme contra a delaminação.

## 7 Considerações finais

Na presente pesquisa avaliou-se o comportamento de diferentes tipos de deposição de filmes finos por deposição física de vapor. Foram estudados os métodos de deposição por *sputtering* e arco catódico, a interferência do potencial de Bias na formação do filme, a diferença entre os filmes de TiCN e (TiCr)CN e entre a deposição de filmes sobre superfícies polidas e jateadas. Os filmes foram caracterizados quanto a morfologia, resistência à corrosão, resistência tribológica e coloração do filme formado.

A deposição do filme por *sputtering* propiciou a formação de uma camada nanoestruturada, enquanto os filmes depositados por arco apresentaram uma estrutura colunar. Outro ponto avaliado foi que a deposição por *sputtering* resultou em uma camada mais espessa quando comparado ao arco. O potencial de 150 V apresentou a mesma espessura que o filme depositado com potencial de 50 V. O filme de (TiCr)CN se mostrou mais espesso, porém com maior incidência de defeitos. Em estudos futuros seria interessante testar novas variações de filmes depositados por arco, alterando não apenas o Bias mas também o tempo de deposição. Assim, será possível comparar o desempenho do filme de TiCN com a mesma espessura do filme depositado por *sputtering*.

A estrutura do filme depositado por *sputtering*, devido à sua morfologia, apresentou a maior resistência contra corrosão, maior estabilidade na coloração e maior dureza. A maior resistência está relacionada à camada mais espessa e com menor incidência de defeitos, o que retarda a corrosão por deslocamento galvânico, auxilia na homogeneidade da carga e aumenta a dureza do filme. Dada a sua camada mais compacta, o resultado no ensaio de esclerometria linear apresentou menor resistência que os filmes depositados por arco. Em estudos futuros será necessário avaliar camadas de arco mais espessas, com aproximadamente 1,5 $\mu$ m, já que a maior espessura pode minimizar os impactos dos poros e da camada colunar, retardando assim a corrosão por deslocamento galvânico, desencadeada pela presença do eletrólito entre os filmes de cromo e titânio.

Nos filmes depositados por arco, foi observado que o maior potencial de Bias resulta em uma maior compactação do filme e, como consequência, maior

resistência contra corrosão e maior homogeneidade na coloração da carga. No aspecto tribológico, o maior potencial resultou em um incremento na dureza do filme e ambas as amostras apresentaram resultados no ensaio de esclerometria similares. Uma oportunidade para novos estudos é aumentar o Bias a fim de depositar um filme mais compacto e com isso elevar a dureza e resistência do filme, se aproximando dos resultados encontrados no filme depositado por *sputtering*.

Ao comparar o filme de (TiCr)CN com o filme de TiCN, nota-se que apesar da maior espessura do primeiro, a presença de cromo acarretou a maior incidência de defeitos no filme, reduzindo assim a resistência contra a corrosão. A dureza desse filme foi inferior a encontrada no filme de TiCN, porém a resistência no ensaio de esclerometria foi superior, visto que o cromo, por possuir uma dureza inferior ao titânio, reduziu a ductilidade do filme. Em termos de coloração, a presença de cromo e maior concentração de carbono auxiliaram na homogeneidade do parâmetro  $L^*$ , porém muito distante do resultado encontrado no filme depositado por *sputtering*. Em estudos futuros será necessário aumentar a taxa de deposição de titânio e reduzir a presença de cromo. Com isso, será possível avaliar uma maior estabilidade nos parâmetros  $a^*$  e  $b^*$ , além de manter um bom desempenho nos ensaios de esclerometria linear.

Ao comparar os substratos polidos e jateados, foi possível notar que os filmes apresentaram morfologias similares. A diferença se deu na resistência contra a corrosão, visto que os substratos jateados apresentaram uma menor resistência. Isso possui relação direta com a maior incidência de defeitos no substrato de latão e na propagação de defeitos para o filme depositado. Nesse ponto será interessante variar a camada galvânica do substrato, testar substratos com camadas eletrodepositadas de cobre, níquel e cromo ou, ainda, camadas galvânicas de duplo ou triplo níquel. A finalidade desse ensaio será melhorar a camada galvânica, aumentar o nivelamento entre os picos e vales do substrato jateado e, com isso, encontrar desempenhos similares entre os dois substratos. O intuito de explorar novas camadas também influencia na resistência contra corrosão, principalmente na com maior impacto visual, quando o ataque chega até a base, liga de cobre e zinco. No aspecto visual essa proteção pode ser suficiente para aplicações decorativas.

Os resultados obtidos nessa pesquisa levaram em consideração cargas com baixa ocupação e apenas superfícies planas, de latão, e revestidas por níquel e cromo.

Avaliando os desenvolvimentos de filmes decorativos, para trabalhos futuros, sugere-se:

- Avaliar a interferência da geometria do substrato, verificando o comportamento de superfícies curvadas e com ângulos de 90°;
- Avaliar a relação filme depositado e ocupação da carga, estudando a carga ótima e o comportamento do filme em diferentes áreas da câmara de PVD;
- Observar o comportamento dos filmes depositados por *sputtering* e arco catódico em substratos de plástico e Zamak niquelados e cromados;
- Estudar o comportamento de outros filmes decorativos como o ZrCN;
- Explorar outros potenciais de Bias para determinar o potencial ótimo para deposição por arco catódico;
- Avaliar o processo de *sputtering* utilizando Bias pulsado;
- Depositar novas camadas utilizando HIPIMS;
- Explorar diferentes camadas galvânicas e a sua interferência na deposição do filme final;
- Aumentar o tempo de deposição do filme depositado por arco a fim de encontrar uma mesma espessura dos filmes depositados por *sputtering*;
- Aumentar o potencial de Bias na deposição por arco a fim de encontrar uma estrutura nanoestruturada;
- Avaliar a deposição de multicamadas, buscando minimizar o efeito dos poros e retardar a corrosão do filme;
- Variar a concentração de titânio e carbono nos filmes para encontrar a que entrega a maior estabilidade de cor e melhor resistência contra corrosão.

## 8 Referências Bibliográficas

ABREU, C.S. et al. Tribological characterization of TiO<sub>2</sub>/Au decorative thin films obtained by PVD magnetron sputtering technology. **Wear**, Guimarães, Portugal, v. 330-331, p. 419-428, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.wear.2015.01.069>. Acesso em: 18 Jan. 2020.

ANTUNES, R. A. **Caracterização do comportamento frente à corrosão de um aço inoxidável austenítico para aplicações biomédicas com revestimentos PVD de TiN, TiCN e DLC**. São Paulo, 2006. 332 p. Tese (Doutorado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2006.

ÁVILA, P. U.; MUNHOZ R. F. **Diagramma de cromaticidade**. Óptica Física: Teoria, experimentos e aplicações. 2016.

BAPTISTA, A. et al. On the Physical Vapour Deposition (PVD): **Evolution of magnetron sputtering processes for industrial applications**. *In: international conference on flexible automation and intelligent manufacturing*, 28th. 2018, Columbus, OH, USA, 2018. 746-758 p. Disponível em: <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/>. Acesso em: 18 Jan. 2019.

BARCELOS, D. J. **Caracterização tribológica do revestimento tac/dlc (carbono tipo diamante/ amorfo tetraédrico não hidrogenado) sobre aço abnt 52100 em contato e movimento relativo com esfera de si<sub>3</sub>n<sub>4</sub>**. Belo Horizonte, 2019. 119 p. Tese (Programa de pós-graduação em engenharia mecânica) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2019.

BASHIR, M.I. et al. Enhanced surface properties of aluminum by PVD-TiN coating combined with cathodic cage plasma nitriding. **Surface & Coatings technology**, Islamabad, Pakistan, v. 327, p. 59-65, 7 Aug. 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0257897217307922?via%3Dihub>. Acesso em: 18 Jan. 2020.

BOUIX, M.H.; DUMORTIER, C.P. . Colour Trends in PVD. **Society of vacuum coaters**, França, 2000.

CARLOTTO, J.A. The Chemistry of Thin Film Color. *In: Annual technical conference proceedings*, 43. 2000, Pembroke. 3 p.

DAURE, J.L. A comparison of the galling wear behaviour of PVD Cr and electroplated hard Cr thin films. **Surface & coatings technology**, Nottigham, UK, v. 350, p. 40-47, 2018. Disponível em: Tribological characterization of TiO<sub>2</sub>/Au decorative thin films obtained by PVD magnetron sputtering technology. Acesso em: 13 Jan. 2020.

DAURE, J.L. The effect of coating architecture and defects on the corrosion behaviour of a PVD multilayer Inconel 625/Cr coating. **Surface & coatings technology**, v. 324, p. 403-

412, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.06.009>. Acesso em: 3 Jul. 2019.

DENG, Y. *et al.* Physical vapor deposition technology for coated cutting tools: A review. **Ceramics international**, Guangzhou, China, v. 46, p.18373-18390, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.04.168>. Acesso em: 17 out 2020.

DOBRZANSKI, L.A. *et al.* Corrosion resistance of multilayer coatings deposited by PVD techniques onto the brass substrate. **Journal of materials processing technology**, Braga, Portugal, v. 164-165, p. 816-821, 2005.

FREUND, L. B.; SURESH, S. *et al.* **Thin film materials**: Stress, defect formation and surface evolution. USA, 2003. 820 p.

GARCÍA, J.A. *et al.* Decorative electric arc PVD coatings. *In: Annual technical conference proceedings*, 48. 2005, Espanha.

GOLDSTEIN J.I. *et al.* **Scanning electron microscopy and x ray microanalysis**. 3rd. New York : Kluwer Academic, 2003. 547 p.

GUPTA, P. *et al.* **Decorative black coatings on titanium surfaces based on hard bi-layered carbon coatings synthesized by carbon implantation**. Nova Zelândia, 2018. 8 p. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.11.060>. Acesso em: 26 Out. 2019.

HOGMARK, S.; JACOBSON, S.; LARSSON, M. Design and evaluation of tribological coatings. **Wear**, Upsala, v. 246, 1999. Disponível em: [www.elsevier.com/locate/wear](http://www.elsevier.com/locate/wear). Acesso em: 25 Jan. 2020.

HURKMANS, T *et al.* Setting up mass production of decorative coatings on consumer goods. *In: Annual technical conference proceedings*, 42. 1999, The Netherlands.

JANG, B.; MATSUBARA, H. Influence of porosity on hardness and Young's modulus of nanoporous EB-PVD TBCs by nanoindentation. **Materials letters**, Nagoya, v. 59, p. 3462-3466, 2005. Disponível em: [www.elsevier.com/locate/matlet](http://www.elsevier.com/locate/matlet). Acesso em: 17 Mai. 2021.

KADLÍČEK T. **Micromechanics and microstructural description of materials**. 2015. Disponível em [http://200.17.228.88/disciplinas/EME715/Normas%20AT/Ensaio%20Riscamento/Kadlicek\\_zav%20prace\\_Scratch%20test.pdf](http://200.17.228.88/disciplinas/EME715/Normas%20AT/Ensaio%20Riscamento/Kadlicek_zav%20prace_Scratch%20test.pdf). Acesso em 08 Jan. 2021.

KAISER, N. Review of the fundamentals of thin-film growth, **Applied optics**, v. 41, n. 16, 2002.

KONICA MINOLTA, INC. **Instructions manual spectrophotometer CM-700d/600d**. 2008.



KOPACZ, U; SCHULZ, S. Industrial applications of decorative coatings - principles and advantages of the sputter ion plating process. *In: Annual technical conference proceedings*, p.48-61. Alemanha 1991.

KORHONEN, A. S., Corrosion of thin hard PVD coatings, **Vaccum**, v. 45, n. 10/11, p. 1031-1034, 1994.

MARTIN, P.M. **Handbook of depositions technologies for thin films and coatings: science, applications and technologies**. Kidlington 2005.

MILSCHI, L. **Avaliação química, microestrutural e tribológica de filmes finos de  $TiC_xN_y$  produzidos por arco catódico para aplicações decorativas**. Caxias do Sul, 2016. 93 p. Tese (Mestrado) – Universidade de Caxias do Sul.

NEPPIRAS, E.A. Macrosonics in insustry. **Ultrasonics**. 2009.

PAIÃO, G. J. P. *et al.* **Caracterização do comportamento tribológico de revestimentos autolubrificantes depositados por PVD**. Coimbra, 2012. 84 p. Tese (Engenharia Mecânica na Especialidade de Sistemas de Produção) - Universidade de Coimbra, Coimbra, 2012.

PANJAN, M., et al. Designing the color of AlTiN hard coating through interference effect. **Surface and coatings technology**. 2014, Vol. 254, pp. 65-72.

PANJAN, P. *et al.* Growth defects in PVD hard coatings. **Vacuum**, Ljubljana, Slovenia, v. 84, p. 209-214, 2009. Disponível em: [www.elsevier.com/locate/vacuum](http://www.elsevier.com/locate/vacuum). Acesso em: 03 Nov. 2019.

PANJAN, P. *et al.* Surface density of growth defects in different PVD hard coatings prepared by sputtering. **Vacuum**, Maribor, Slovenia, v. 86, p. 794-798, 2012. Disponível em: [10.1016/j.vacuum.2011.07.013](http://10.1016/j.vacuum.2011.07.013). Acesso em: 03 Nov.2019.

RUAS, R. **Revestimentos por deposição física de vapor**. São Paulo, 2013. 70 p.

SANTOS, S. C. Tribological characterisation of PVD coatings for cutting tools. **Surface and coatings technology**, Belo Horizonte, MG, Brasil, v. 184, p. 141-148, 2003. Disponível em: [10.1016/j.surfcoat.2003.10.153](http://10.1016/j.surfcoat.2003.10.153). Acesso em: 2 Mai. 2020.

SURVILIENE, S. *et al.* Protective properties of the chromium-titanium carbonitride composite coatings. **Surface and coatings technology**, Vilnius, Lithuania, v. 176, p. 1933-201, 2003. Disponível em [www.elsevier.com/locate/surfcoat](http://www.elsevier.com/locate/surfcoat). Acesso em: 27 Dez. 2020.

SKORIC, B. Microstructural studies of TiN coatings prepared by PVD and IBAD. **Surface science**, Novi Sad, Servia e Montenegro, v. 566-568, p. 40-44, 2004. Disponível em: <https://www.journals.elsevier.com/surface-science>. Acesso em: 01 Fev. 2020.

SMITH, D. L. **Thin-Film deposition: Principles and practice**, Chapter 8: Energy Beams, p371-431. McGraw Hill, Inc. Nova Iorque, 1995.

TILLMAN, W. Influence of bias voltage on residual stresses and tribological properties of TiAlVN-coatings at elevated temperatures. **Surface & coatings technology**, v. 231, p. 122-125, 2013. Disponível em: [www.elsevier.com/locate/surfcoat](http://www.elsevier.com/locate/surfcoat). Acesso em: 6 Fev. 2020.

YATE, L. Control of the bias voltage in d.c. PVD processes on insulator substrates. **Vacuum**, Barcelona, Espanha, v. 83, p. 1287-1290, 2009. Disponível em: [10.1016/j.vacuum.2009.03.025](https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2009.03.025). Acesso em: 12 Out. 2019.

ZHANG, S.; *et al.* Magnetron sputtering of nanocomposite (Ti,Cr)CN/DLC coatings. **Surface and coatings technology**, Nanyang, Singapore, v.162, p. 42-48, 2002. Disponível em: [www.elsevier.com/locate/surfcoat](http://www.elsevier.com/locate/surfcoat). Acesso em: 27. Dez, 2020.