



**Universidade de Aveiro**  
2016

Departamento de Engenharia de Materiais  
e Cerâmica

**Filipa Duarte  
Antunes**

**Caracterização de filmes de Ti/TiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub> depositados  
(PVD) num substrato de aço inox 316 L**





**Filipa Duarte  
Antunes**

**Caracterização de filmes de  $Ti/TiC_xN_y$  depositados  
(PVD) num substrato de aço inox 316 L**

Tese apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Materiais e Cerâmica, realizada sob a orientação científica da Professora Doutora Maria Gracinda Ferreira da Silva, Professora Associada do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro.



Dedico esta Tese de Mestrado às pessoas mais importantes da minha vida, meu pai, minha mãe e meu irmão, pelo apoio incondicional e incessante, pelo que me ensinaram e transmitiram e pela pessoa que sou.

A ti, avó Lurdes, (em memória), uma segunda mãe, amiga e inspiração, que sempre lutaste para que o meu caminho passasse pela universidade.

*“Recomeça...se puderes, sem angústia e sem pressa e os passos que deres, nesse caminho duro do futuro, dá-os em liberdade, enquanto não alcances não descanses, de nenhum fruto queiras só metade.”*

**Miguel Torga, Diário XIII**



**Júri**

presidente

Professor Doutor Mário Guerreiro Silva Ferreira,  
professor Catedrático da Universidade de Aveiro

Doutor Joel Nuno Pinto Borges,  
bolseiro de Pós-Doutoramento da Universidade do Minho

Professora Doutora Maria Gracinda Ferreira da Silva,  
professora Auxiliar da Universidade de Aveiro





## **agradecimentos**

Desde já, Professora Doutora Maria Gracinda Ferreira da Silva, agradeço a orientação, confiança transmitida e a disponibilidade concebida.

Agradeço de forma especial aos meus pais por toda a paciência e apoio nos momentos mais árduos, por confiarem na minha palavra e por me tornarem no ser humano que sou hoje e sempre.

A ti Arménio, que estiveste presente incondicionalmente desde o início desta caminhada, me deste a mão e puxaste sempre para cima nos momentos mais difíceis e acreditaste em mim.

Há amigos que transformam o sol numa simples mancha amarela, mas há também aquelas que fazem de uma simples mancha amarela o próprio sol. Obrigada a vocês, Paulo e Guida, por acreditarem em mim todos os dias.

“Desistir é no início e não no fim” agradeço a ti Sara por me teres dito esta frase vezes sem conta.

A todos os meus amigos com especial carinho ao Belgas, Diogo, Catarina e Raquel que estiveram sempre presentes e provaram o verdadeiro significado da palavra amizade.

Seguidamente, expresso o meu agradecimento à Universidade de Aveiro, local que me acolheu durante estes anos e me permitiu concluir esta etapa da minha vida.

Agradeço também, ao Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica e a todos os técnicos que me permitiram com que obtivesse os resultados das várias análises feitas pelos equipamentos.

Um especial agradecimento à Dra. Rosário do Centro de Análises da Universidade de Aveiro, ao Dr. Filipe Oliveira do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade de Aveiro e ao Dr. Budhendra Singh do TEMA da Universidade de Aveiro que, gentilmente, analisaram as minhas amostras.

À PRIREV pela oportunidade concedida para a realização deste trabalho e pela disponibilização das amostras para análise.

À PALBIT SA e à PRIFER por me terem permitido cortar as amostras utilizadas neste trabalho.



**palavras-chave**

Revestimentos de Ti/TiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>, revestimento de talheres, aço inoxidável 316 L, PVD, evaporação por arco catódico, degradação por detergente.

**resumo**

O presente trabalho avalia a deposição de filmes de TiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub> com caráter decorativo sobre substratos de aço inox 316 L. Os filmes produzidos neste estudo são compostos por uma interface de Ti entre o substrato e o filme de TiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>, produzindo assim um sistema substrato/Ti/ TiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>. Os revestimentos Ti/TiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub> apresentam uma tonalidade acobreada e são usados pela empresa PRIREV para serem depositados em talheres. Quando estes talheres são submetidos a lavagens com detergentes apresentam degradação dos revestimentos. Para tentar resolver este problema, a PRIREV, aumentou a espessura dos revestimentos Ti/TiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>. Quando a espessura foi aumentada, os revestimentos perderam as propriedades decorativas, ou seja, a tonalidade acobreada ficou escura e a superfície do revestimento ficou sem brilho. O presente trabalho teve como objetivo fundamental caracterizar os revestimentos de Ti/TiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>, com espessuras diferentes, depositados em substratos de aço inox 316 L, obtidos por PVD. Como um dos aspetos referidos pela PRIREV estava associado à degradação dos revestimentos, foi feito um teste de lavagem por detergente às amostras revestidas por Ti/TiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>.

Os revestimentos de Ti/TiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub> foram caracterizados por microscopia eletrônica de varrimento, difração de raios-X, "bulk" e de baixo ângulo, perfilometria ótica 3D, nanoindentação, espectrofotometria ótica e "calotest". As amostras com revestimentos de Ti/TiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub> submetidas à lavagem com detergente foram analisadas por microscopia eletrônica de varrimento e difração de raios-X "bulk" e de baixo ângulo.

O aumento da espessura dos revestimentos Ti/TiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub> analisados neste trabalho de tese mestrado, provocou a alteração das composições químicas e, como consequência, a alteração das propriedades de cor e brilho dos revestimentos. O teste com detergente permitiu verificar que o revestimento Ti/TiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>, de menor espessura, sofreu degradação. O revestimento Ti/TiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>, de maior espessura, não se verificou (a olho nu) degradação, no entanto, pela análise das micrografias e por análises por DRX, foi possível concluir que essa degradação existiu.



**keywords**

Ti/TiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub> coatings, 316 L stainless steel, coating of cutlery, PVD, cathodic arc evaporation, detergent degradation.

**abstract**

The present work has a TiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub> film production with decorative character on 316 L stainless steel substrates. The films produced in this study are composed of a Ti interface between the substrate and the TiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub> film, thus producing a substrate system/Ti/TiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>. The Ti/TiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub> coatings have a copper hue and are used by PRIREV to be deposited in cutlery. When these cutlery is subjected to washing with detergents they present degradation of the coatings. To tackle this problem, PRIREV increased the thickness of the Ti/TiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub> coatings. When the thickness was increased, the coatings lose the decorative properties, ie, the copper color was dark and the coating surface was lusterless. This work was essential to characterize the coatings of Ti/TiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub> deposited on stainless steel substrates 316 L with different thicknesses obtained by PVD. As one of the aspects mentioned by PRIREV was associated with degradation coatings, it was made a detergent for washing test samples coated with Ti/TiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>.

The Ti/TiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub> coatings were characterized by scanning electron microscopy, diffraction X-ray, "bulk" and low-angle, 3D optical profilometry, nanoindentation, optical spectrophotometry and "calotest". Samples of coatings with Ti/TiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub> subjected to detergent washing were analysed by scanning electron microscopy and X-ray diffraction "bulk" and low angle.

The increase in thickness of the Ti/TiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub> coatings analyzed in this master's thesis, caused a change in the chemical composition and, as consequently, changing the color properties and gloss finishes. The test detergent has shown that the Ti/TiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub> coating of reduced thickness, has degraded. Ti/TiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub> coating of high thickness, is not verified (by the naked eye) degradation, however, by SEM analysis and XRD analyses, it was concluded that degradation was.

## ÍNDICE

<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b>	<b>iii</b>
<b>ÍNDICE DE TABELAS</b>	<b>vi</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS</b>	<b>viii</b>
<b>CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
1.1. Conteúdos	3
1.2. Apresentação da empresa	3
1.3. Enquadramento da tese de mestrado	4
1.4. Interesse do projeto	5
1.5. Objetivos	6
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>7</b>
<b>CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>9</b>
2.1. Técnica de deposição física em fase de vapor (PVD)	11
2.1.1. Evaporação por arco catódico	11
2.1.2. Influência dos parâmetros de deposição	14
2.2. Condensação e crescimento de um filme	15
2.3. Formação interface/revestimento	19
2.4. Influência da topografia nas propriedades de cor e brilho	22
2.5. Carbonitreto de titânio ( $TiC_xN_y$ )	23
2.6. Aço inox 316 L	24
2.7. Titânio (Ti)	26
2.8. Propriedades do conjunto aço inox 316 L/Ti/ $TiC_xN_y$	26
2.9. Métodos de caracterização	27
2.9.1. Microscopia eletrónica de varrimento/espectroscopia de energia dispersiva (SEM/EDS)	27
2.9.2. Difração de raios -X(DRX “bulk”)	28
2.9.3. Difração de raios- X de baixo ângulo (DRX de baixo ângulo)	29
2.9.4. Perfilometria ótica 3D	30
2.9.5. Nanoindentação	30
2.9.6. Medição das coordenadas de cor de um revestimento	32
2.9.6.1. Espaço de cor CIELab	33
2.9.6.2. Espectrofotómetro ótico	34
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>36</b>

<b>CAPÍTULO 3: PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL E MÉTODOS DE ANÁLISE</b>	<b>41</b>
3.1. Deposição dos revestimentos Ti/TiC <sub>x</sub> N <sub>y</sub>	45
3.2. Corte e limpeza das amostras revestidas	49
3.3. Teste de lavagem com detergente das amostras revestidas	49
3.4. Caracterização das amostras revestidas	50
3.4.1. SEM/EDS	51
3.4.2. DRX “bulk”	51
3.4.3. DRX de baixo ângulo	52
3.4.4. Perfilometria ótica 3D	53
3.4.5. Nanoindentação	54
3.4.6. Espectrofotometria ótica	56
3.4.7. “Calotest”	56
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>58</b>
<b>CAPÍTULO 4: ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS</b>	<b>59</b>
4.1. Análise morfológica e estrutural dos revestimentos de Ti/TiC <sub>x</sub> N <sub>y</sub>	61
4.1.1. Análise estrutural do substrato de aço inox 316 L	61
4.1.2. Análise estrutural dos revestimentos Ti/TiC <sub>x</sub> N <sub>y</sub>	64
4.1.3. Teste de lavagem das amostras revestidas por Ti/TiC <sub>0,06</sub> N <sub>0,94</sub> e Ti/TiC <sub>0,14</sub> N <sub>0,37</sub>	76
4.2. Propriedades mecânicas	80
4.3. Espectrofotometria ótica	84
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>86</b>
<b>CAPÍTULO 5: CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b>	<b>89</b>
5.1. Conclusões	91
5.2. Sugestões para trabalhos futuros	92
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>95</b>
<b>ANEXOS</b>	<b>97</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Fig. 1:</b> Talheres revestidos por PVD na PRIREV. <sup>1</sup>	3
<b>Fig. 2:</b> Diagrama de estruturas por zonas apresentado por: a) Movchan e Demchishin (1969) <sup>16</sup> e b) Thornton (1974). <sup>18</sup>	16
<b>Fig. 3:</b> Modelos de crescimentos de revestimento por PVD – adaptado <sup>20</sup>	18
<b>Fig. 4:</b> Microestrutura do tipo wisckers – adaptado. <sup>21</sup>	18
<b>Fig. 5:</b> Representação da zona de interação abrupta interface/substrato ou interface/revestimento. <sup>23</sup>	20
<b>Fig. 6:</b> Representação da zona de interação composta interface/substrato ou interface/revestimento adaptado. <sup>23</sup>	20
<b>Fig. 7:</b> Representação da interface de difusão/substrato ou interface/revestimento.	21
<b>Fig. 8:</b> Representação zona de interação com ancoramento mecânico. interface/substrato ou interface/revestimento. <sup>23</sup>	21
<b>Fig. 9:</b> Estruturas cristalinas do a) NaCl e do b) TiC <sub>x</sub> N <sub>y</sub> – adaptado. <sup>31</sup>	23
<b>Fig. 10:</b> Formação da camada de Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> na superfície de um aço inox. <sup>39</sup>	25
<b>Fig. 11:</b> Difração de raios-X pelos planos de uma estrutura cristalina. <sup>53</sup>	29
<b>Fig. 12:</b> Indentador piramidal de Berkovich usado no ensaio de nanoindentação. <sup>60</sup>	31
<b>Fig. 13:</b> Espectro eletromagnético – Adaptado. <sup>62</sup>	32
<b>Fig. 14:</b> Sistema de cor CIELab a) bidimensional <sup>64</sup> e b) tridimensional. <sup>65</sup>	33
<b>Fig. 15:</b> Espectrofotômetro óptico portátil. <sup>65</sup>	34
<b>Fig. 16:</b> a) Equipamento de PVD <sup>1</sup> e b) interior do equipamento – adaptação. <sup>2</sup>	45
<b>Fig. 17:</b> Comportamento do material evaporado para revestir as amostras de Ti/TiC <sub>x</sub> N <sub>y</sub> . <sup>3</sup>	46
<b>Fig. 18:</b> Corte das amostras por eletroerosão por fio de latão.	49
<b>Fig. 19:</b> Calote formada por "calotest".	57
<b>Fig. 20:</b> DRX da amostra de aço inox 316 L.	62
<b>Fig. 21:</b> Micrografia de MEV do substrato de aço inox 316 L.	63
<b>Fig. 22:</b> EDS do substrato aço inox 316 L.	63
<b>Fig. 23:</b> DRX das amostras revestidas por Ti/TiC <sub>0,06</sub> N <sub>0,94</sub> e de Ti/TiC <sub>0,14</sub> N <sub>0,37</sub> .	64
<b>Fig. 24:</b> DRX da amostra com revestimento de Ti/TiC <sub>0,06</sub> N <sub>0,94</sub> .	66
<b>Fig. 25:</b> DRX das amostras com revestimento de Ti/TiC <sub>0,14</sub> N <sub>0,37</sub> .	67
<b>Fig. 26:</b> DRX das amostras com revestimento de Ti/TiC <sub>0,06</sub> N <sub>0,94</sub> e de Ti/TiC <sub>0,14</sub> N <sub>0,37</sub> .	68
<b>Fig. 27:</b> Micrografias dos revestimentos a) Ti/TiC <sub>0,06</sub> N <sub>0,94</sub> e b) Ti/TiC <sub>0,14</sub> N <sub>0,37</sub> e respectivos mapas de cores c) c <sub>1</sub> )Ti/TiC <sub>0,06</sub> N <sub>0,94</sub> e d) Ti/TiC <sub>0,14</sub> N <sub>0,37</sub> .	69



<b>Fig. 28:</b> Calotes das amostras com revestimentos a) Ti/TiC <sub>0,06</sub> N <sub>0,94</sub> e b) Ti/TiC <sub>0,14</sub> N <sub>0,37</sub> .	71
<b>Fig. 29:</b> Micrografias das superfícies livres das amostras com revestimentos	
a) Ti/TiC <sub>0,06</sub> N <sub>0,94</sub> e b) Ti/TiC <sub>0,14</sub> N <sub>0,37</sub> .	72
<b>Fig. 30:</b> Perfis de rugosidade tridimensional do revestimento de Ti/TiC <sub>0,06</sub> N <sub>0,94</sub> .	73
<b>Fig. 31:</b> Perfis de rugosidade tridimensional do revestimento de Ti/TiC <sub>0,14</sub> N <sub>0,37</sub> .	74
<b>Fig. 32:</b> Espectros de EDS e respectivas micrografias dos revestimentos	
a) Ti/TiC <sub>0,06</sub> N <sub>0,94</sub> e b) Ti/TiC <sub>0,14</sub> N <sub>0,37</sub> .	76
<b>Fig. 33:</b> DRX das amostras com revestimento Ti/TiC <sub>0,06</sub> N <sub>0,94</sub> com e sem lavagem por detergente	78
<b>Fig. 34:</b> DRX das amostras com revestimento Ti/TiC <sub>0,14</sub> N <sub>0,37</sub> com e sem lavagem por detergente	79
<b>Fig. 35:</b> DRX das amostras com revestimento Ti/TiC <sub>0,06</sub> N <sub>0,94</sub> e Ti/TiC <sub>0,14</sub> N <sub>0,37</sub> .	80
<b>Fig. 36:</b> a) Ti/ TiC <sub>0,06</sub> N <sub>0,94</sub> antes, b) Ti/TiC <sub>0,06</sub> N <sub>0,94</sub> após, c) Ti/TiC <sub>0,14</sub> N <sub>0,37</sub> antes e d) Ti/ TiC <sub>0,14</sub> N <sub>0,37</sub> após.	81
<b>Fig. 37:</b> Marca do indentador Berkovich no revestimento Ti/TiC <sub>0,06</sub> N <sub>0,94</sub> .	82

## ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Composição química elementar de um aço inox 316 L. <sup>41</sup>	25
<b>Tabela 2:</b> Propriedades do conjunto aço inox 316 L/Ti/TiC <sub>x</sub> N <sub>y</sub> . <sup>43-50</sup>	26
<b>Tabela 3:</b> Descrição das amostras de Ti/TiC <sub>x</sub> N <sub>y</sub> .	43
<b>Tabela 4:</b> Parâmetros de deposição dos revestimentos Ti/TiC <sub>x</sub> N <sub>y</sub> .	48
<b>Tabela 5:</b> Técnicas experimentais e respectivas propriedades.	50
<b>Tabela 6:</b> Parâmetros utilizados no ensaio de nanoindentação.	55
<b>Tabela 7:</b> Elementos químicos e respectivas percentagens elementares do substrato.	63
<b>Tabela 8:</b> Espessuras dos revestimentos das amostras.	70
<b>Tabela 9:</b> Parâmetros de rugosidades dos revestimentos Ti/TiC <sub>0,06</sub> N <sub>0,94</sub> e Ti/TiC <sub>0,14</sub> N <sub>0,37</sub> .	74
<b>Tabela 10:</b> Comparação dos revestimentos Ti/TiC <sub>0,06</sub> N <sub>0,94</sub> e Ti/TiC <sub>0,14</sub> N <sub>0,37</sub> antes e após lavagem por detergente, com as respectivas micrografias obtidas por SEM.	77
<b>Tabela 11:</b> Medidas de nanodureza e módulo de elasticidade	83
<b>Tabela 12:</b> Parâmetros L*a*b obtidos por perfilometria ótica	84
<b>Tabela 13:</b> Variações de desvio da cor padrão e respetivo desvio total dos parâmetros L*a*b*	85



## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

Sp	Altura máxima dos picos
Ar <sup>+</sup>	Árgon
AISI	“American Iron and Steel Institute”
$\theta$	Ângulo de difração
$\gamma$ -Fe	Austenite
N <sub>2</sub>	Azoto
TiCN	Carbonitreto de titânio
TiC	Carboneto de titânio
C	Carbono
TEMA	Centro de Tecnologia Mecânica e Automação
NaCl	Cloreto de sódio
Cr	Crómio
CPS	Contagem por segundo
L*a*b*	Coordenadas de cor segundo o sistema CIELab
CFC	Cúbica de face centrada
PVD	Deposição física por vapor (“Physical Vapour Deposition”)
DRX	Difração de raios-X (“XRD” – “X-Ray Diffraction”)
DRX	Distância entre planos cristalinos
HM	Dureza Martens
EDS	Espetroscopia de energia dispersiva de raios-X (“Energy-dispersive X-ray spectroscopy”)
Fe	Ferro
HC	Hexagonal compacta
JCPDS	“Joint Committee on Powder Diffraction Standards”
keV	Kilo Eletrão volte
LCA	Laboratório Central de Análises
Sa	Média aritmética da rugosidade
CH <sub>4</sub>	Metano
$\mu$ m	Micrómetro (10 <sup>-6</sup> m)
EDS	Microscopia eletrónica de varrimento (“SEM” – “Scanning Eletron Microscopy”)
mTorr	MilliTorr
Mo	Molibdénio
nm	Nanómetro (10 <sup>-9</sup> m)
Ni	Níquel
TiN	Nitreto de titânio
n	Ordem de difração
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Óxido de crómio
Sv	Profundidade máxima dos vales na superfície
Ssk	Simetria da superfície (“Skewness”)
T <sub>m</sub>	Temperatura de fusão do material depositado

Ts	Temperatura do substrato
T <sub>r</sub>	Temperatura reduzida
Ti	Titânio

## **CAPÍTULO 1**

---

### **INTRODUÇÃO**



## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1. Conteúdos

O presente trabalho de tese de mestrado está organizado em cinco capítulos cada um com a respetiva bibliografia. O primeiro capítulo pertence à introdução, apresentação da empresa e objetivos. No capítulo 2 é apresentada a caracterização dos materiais estudados, incluindo os substratos de aço inox 316 L onde são depositados os revestimentos de carbonitreto de titânio ( $TiC_xN_y$ ), revisão bibliográfica dos aspetos mais relevantes para a análise dos resultados experimentais e parte teórica dos principais métodos de caracterização das amostras. No capítulo 3 são apresentados os procedimentos dos cortes e das lavagens das amostras e a descrição dos métodos experimentais utilizados, nomeadamente, microscopia eletrónica de varrimento/espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (SEM/EDS), difração de raios-X (DRX “bulk”) e difração de raios-X de baixo ângulo (DRX de baixo ângulo), perfilometria ótica 3D, nanoindentação, espectrofotometria ótica e “calotest”. O capítulo 4 é constituído por duas secções principais onde são apresentados e discutidos os resultados experimentais obtidos. O capítulo 5 apresenta as conclusões e sugestões para trabalhos futuros. Por último, são apresentados os anexos com informações complementares.

### 1.2. Apresentação da empresa

Este trabalho prático de tese de mestrado foi realizado com a colaboração da empresa PRIREV, sediada na Zona Industrial de Vagos, desde de 5 de março de 2001. Apresenta-se como sendo uma empresa de revestimentos funcionais e decorativos, em vários tipos de peças, através de métodos de deposição por evaporação por arco catódico e “sputtering”. Entende-se por PVD o processo de deposição de um produto sólido (revestimento) num substrato, por meios físicos e em estado de vapor. A empresa recebe dos clientes as peças finalizadas, dos mais diversos setores, prontas a serem desgorduradas e revestidas. O sistema de lavagem das peças antes dos revestimentos é feito em tanques com capacidade para 5.000 a 25.000 peças (variável consoante a dimensão). A produção de talheres, apresenta uma capacidade média por ciclo de 850 unidades, ou seja, uma produção média diária de cerca 6000 talheres. A Fig. 1 apresenta as diferentes cores de revestimentos aplicados aos talheres.

Revestimento  $Ti/TiC_xN_y$

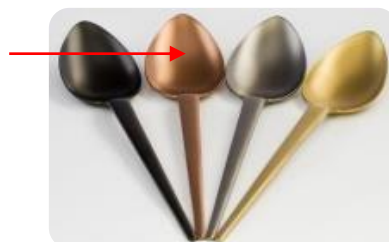


Fig. 1: Talheres revestidos por PVD na PRIREV.<sup>1</sup>



A deposição de revestimentos  $Ti/TiC_xN_y$  é feita por evaporação por arco catódico. Estes tipos de revestimentos são utilizados na PRIREV para revestirem talheres de aço inox 316 L (substrato). Sendo utensílios de uso diário são necessariamente submetidos a lavagens, manuais ou com equipamentos domésticos, com detergentes. Entre o revestimento  $TiC_xN_y$  e o substrato, é depositada uma camada de titânio (Ti), denominada por interface, com objetivo de proporcionar uma melhor aderência entre o revestimento e o talher. O revestimento teve um desgaste espontâneo perante todo o processo de lavagem, segundo a PRIREV, com equipamentos domésticos e com o uso de detergentes. Para contornar esta situação, perante o mesmo processo de deposição (evaporação por arco catódico), aumentou-se a espessura do revestimento  $Ti/TiC_xN_y$ . No entanto, esta opção, não teve bons resultados, uma vez que, a cor e o brilho do revestimento ficaram alterados. Os parâmetros de deposição foram mantidos o mais constante possível com exceção do tempo de deposição, que por sua vez, foi aumentado. As existências de ajustes dos parâmetros utilizados, apenas têm dois objetivos, nomeadamente, garantir o desempenho dos talheres e manter as propriedades de cor e brilho inalteradas. Com isto, no presente trabalho de tese de mestrado, é abordada a técnica de PVD, em particular, o processo de deposição por evaporação por arco catódico com especial foco para a caracterização dos revestimentos acobreados  $Ti/TiC_xN_y$  com diferentes espessuras.

### 1.3. Enquadramento da tese de mestrado

Os revestimentos podem ser usados nos mais diversos setores como a indústria automóvel, medicina, utensílios domésticos (como é o caso dos talheres) e também em peças não funcionais utilizadas apenas para decoração. Estes revestimentos obtidos por técnicas de PVD, servem como substitutos a acabamentos superficiais convencionais como tintas, anodizações, entre outros, com o objetivo de eliminar a degradação das peças ou apenas para fins decorativos.<sup>2,3</sup> Neste trabalho de tese de mestrado, o estudo de revestimentos  $Ti/TiC_xN_y$  aplicados por PVD vai ser direcionado para os revestimentos de talheres. Os talheres, para além do contacto com os alimentos, são submetidos a processos de lavagem após a sua utilização que podem originar desgaste do revestimento fazendo com que este fique fragilizado e, em algumas situações, o desgaste poderá ser tão elevado ao ponto do revestimento desaparecer. O uso do revestimento vai proporcionar nestas peças propriedades decorativas (cor e brilho) que, perante as exigências feitas pelos mercados de compra, têm uma grande importância. As propriedades mecânicas (dureza, resistência, adesão) são também relevantes, na medida em que, por se tratar de talheres o período de tempo de uso é considerável, e para tal, as peças têm que manter o desempenho mecânico dos revestimentos por esse tempo.

O revestimento proporciona um aumento da dureza dos talheres e do tempo de vida útil, daí ter uma grande importância manter as propriedades mais ajustadas possíveis. O tratamento por PVD permite a deposição de compostos duros a temperaturas relativamente baixas às quais não existem transformações de fase e conseqüentes alterações no volume das peças, sendo estas algumas das razões que torna este processo de deposição uma alternativa muito apreciada para aplicação industrial.<sup>4</sup> A crescente utilização de revestimentos para fins decorativos tem tido cada vez mais impacto nos mais diversos setores. As peças para além de apresentarem vários tipos de cores têm, também, acabamentos de superfícies variados. A existência de técnicas de deposição de sucesso como “sputtering” e a evaporação por arco catódico, têm proporcionado a aplicação de variadas cores que realçam a superfície das peças revestidas e tornam o produto cada vez mais competitivo e atrativo.<sup>5</sup> Para que estas técnicas de deposição resultem em pleno, é necessário ter um controlo minucioso sobre os parâmetros de entrada na câmara durante a deposição, tais como, as espécies químicas envolvidas, fluxos de gás, pressão inicial de trabalho, temperatura do substrato, polarização do substrato, potências e tensões/correntes de alimentação.<sup>6</sup> Sendo as propriedades da microestrutura dos revestimentos totalmente dependentes das condições de deposição, é preciso ter atenção às alterações que possam existir para que as reorganizações dos seus constituintes, nomeadamente a forma como o revestimento cresce, não seja influenciada. Os revestimentos permitem criar ao material de base, melhores propriedades do que aquelas que o material apresenta inicialmente antes da deposição. Essas propriedades são condicionadas, essencialmente, por três fatores: a sua composição, os parâmetros de deposição e a microestrutura, estando esta última dependente das duas primeiras. O comportamento de desgaste do revestimento depende bastante da qualidade do revestimento que por sua vez depende das condições de deposição. O desempenho dos revestimentos pode ser afetado por várias causas, sendo os poros, as fendas e a excessiva rugosidade as principais preocupações. Para além de implicar um mau desempenho do revestimento, podem levar a que o substrato e/ou a interface sejam igualmente afetadas.<sup>7</sup>

### 1.5. Objetivos

Este trabalho prático de tese de mestrado tem como principais objetivos:

- Caracterizar os revestimentos  $Ti/TiC_xN_y$ , com menores e maiores espessuras, depositados (PVD) por evaporação por arco catódico em substratos de aço inox 316 L;
- Identificar as perdas de propriedades decorativas (cor e brilho) das peças revestidas por  $Ti/TiC_xN_y$  quando as espessuras dos revestimentos são aumentadas;

- Perceber de que forma as existências de carbono e do nitreto influenciam as propriedades mecânicas e decorativas dos revestimentos Ti/TiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>;
- Verificar se a degradação provocada pela lavagem com detergente, apenas ocorre no revestimento ou se afeta o substrato de aço inox 316 L.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] PRIREV. [Consult. 1 de fevereiro de 2016]. Disponível em WWW.<URL:www.prirev.com>
- [2] CARVALHO, P. - **Development of new decorative coatings based on zirconium oxynitride**. Minho: Universidade do Minho, 2008. 272 p. Tese de Mestrado.
- [3] **Wdi: Tecnologia em Metalização a Vácuo**. [Consult. 28 de janeiro 2016]. Disponível em WWW.<URL:http://wdina.wordpress.com/2010/07/22/ouro-prata-ou-bijuteria/>.
- [4] RANDHAWA, H. - Hard coatings for decorative applications. **Surface and Coatings Technology**. 36:3–4 (1988) 829 – 836.
- [5] CERQUEIRA, P. - **Preparação e caracterização de filmes finos coloridos de  $TiN_xO_y$**  – capítulo 1. Minho: Universidade do Minho, 2002. 38 p. Tese de Mestrado.
- [6] CHAPPÉ, J.; VAZ, F.; CUNHA, L.; MOURA, C.; MARCO de LUAS, M.; IMHOFF, L.; BOURGEOIS, S.; PIERSON, J. - Development of dark Ti(C,O,N) coatings prepared by reactive sputtering. **Surface and Coatings Technology**. 2008. [Consult. 30 outubro 2015]. Disponível em WWW.<URL:http://repositorium.sdum.uminho.pt/bitstream/1822/13840/1/SCT203%202008.pdf>.
- [7] WASA, K.; KITABATAKE, M.; ADACHI, H. - **Handbook: Thin Films Materials Technology: Sputtering of Compound Materials**. New York: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2004. 518 p.
- [8] SENNA, L.; ACHETE, C.; FREIRE, F.; HIRSCH, T. - The effect of deposition parameters on the chemical composition and corrosion resistance of  $TiC_xN_y$  coatings produced on high-speed steel substrates. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**. 18:4 (2001) 1-14.



## **CAPÍTULO 2**

---

### **REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**



## **2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1. Técnica de deposição física em fase de vapor (PVD)**

Ao aplicar um revestimento pretende-se que a superfície do material base seja alterada e melhorada de modo a proporcionar um conjunto substrato + revestimento com propriedades diferentes daquelas que seriam inalcançáveis apenas com o material de base. A deposição de revestimentos utilizando a técnica de deposição física em fase de vapor (PVD) apresenta uma série de vantagens, nomeadamente, é possível revestir uma ampla gama de materiais com deposições a temperaturas não muito altas (200 – 450 °C) fazendo com que, a temperatura no interior da câmara não influencie as propriedades dos substratos e é considerada uma tecnologia verde por não produzir nenhum tipo de resíduo. Quando as peças são revestidas por este método, não necessitam de ser maquinadas ou polidas já que, na maior parte dos casos, a topografia do substrato é praticamente reproduzida à superfície do revestimento. De uma forma geral, um processo de PVD está dividido em três etapas: a primeira etapa diz respeito ao material a ser depositado e denomina-se por ionização. Os cátodos existentes no interior da câmara são os responsáveis por conterem o material depositado nas peças e, para que esse material seja depositado, terá que ser evaporado e transportado. Na segunda etapa dá-se o transporte das espécies (constituintes dos cátodos e dos gases), através do plasma, entre a fonte de material e o substrato, neste caso, a câmara necessita de estar em vácuo desde o momento em que a câmara de deposição do equipamento é fechada para evitar contaminações e favorecer a formação do revestimento. E por fim, a condensação do material na superfície do substrato e a consequente formação do revestimento.<sup>1</sup>

#### **2.1.1. Evaporação por arco catódico**

A evaporação por arco catódico é uma das técnicas de PVD muito comum na área dos revestimentos decorativos, demonstrando-se ser eficiente, viável e com bons resultados.<sup>1</sup> A utilização desta técnica como método para as deposições de revestimentos foi inicialmente sugerida por Thomas Edison, que patenteou a ideia em 1892.<sup>2</sup> Permite obter revestimentos com elevada resistência ao desgaste, elevadas taxas de deposições e a possibilidade de depositar revestimentos com diferentes tonalidades. Por outro lado, tem como principal desvantagem a presença de gotículas com tendência a depositarem-se na superfície do revestimento provocando um aumento da rugosidade, fazendo com que haja implicações na cor e no brilho, conforme irá ser explicado posteriormente neste trabalho.<sup>1,3</sup> Relativamente à descrição geral do processo de evaporação por arco catódico, numa fase inicial do processo de deposição, é fornecida corrente



no arco (entende-se por arco, uma descarga elétrica autossustentável capaz de suportar elevados valores de corrente elétrica a uma tensão baixa) com uma intensidade controlada, através de acionamento mecânico. Um arco é um tipo de descarga elétrica onde a corrente é transportada através de um meio que, geralmente, é isolante<sup>4</sup>. Este arco, é colocado em frente aos cátodos um obturador móvel, também mecânico, bloqueando o contacto com os substratos evitando possíveis contaminações. O obturador é removido, e a deposição tem início cerca de 30s após a ignição do arco. Os cátodos são arrefecidos a água a partir do lado de trás, onde permanece também um íman com a principal função de alterar os pontos de erosão do cátodo provocados pelas descargas elétricas do arco. A produção do plasma pela descarga do arco ocorre na superfície do cátodo em áreas distintas que se movem, aleatoriamente, de forma rápida em toda essa superfície. O plasma produzido é denso devido ao elevado grau de ionização das espécies que o constituem. A densidade elevada do plasma deve ser mantida ao longo de todo o processo, no entanto, para manter a qualidade do plasma, a taxa de evaporação do material dos cátodos deve ser intensa permitindo taxas e energias de deposição elevadas.<sup>5</sup> Entende-se como plasma, segundo os autores<sup>6</sup>, o quarto estado da matéria onde incorpora espécies neutras e eletricamente carregadas, como é o caso dos eletrões, iões positivos, iões negativos, átomos e moléculas. De uma forma geral, o plasma é eletricamente neutro, sendo que, qualquer alteração no balanço de carga irá resultar em campos elétricos que tendem a mover as cargas para que o equilíbrio seja novamente estabelecido.<sup>4</sup> Quando se observa um cátodo, é possível notar que apresenta numerosas crateras, resultantes do material do cátodo fundido, provocadas por microexplosões provenientes das descargas elétricas que, por sua vez, geraram calor excessivo.<sup>4</sup>

<sup>7</sup> A fase de transporte das espécies entre as fontes de evaporação (cátodos) e os substratos pode ser controlada pela polarização do substrato. Esta polarização vai influenciar a energia com que as espécies chegam e se depositam na superfície das peças. Por fim, na última etapa, condensação, para que os revestimentos sejam densos é necessário que as espécies transportadas pelo plasma cheguem ao substrato com elevada energia.

A evaporação por arco catódico apresenta uma série de vantagens, das quais se destacam:

- O arco catódico é autossustentável no que diz respeito à geração de plasma, o que significa que não há necessidade de um gás de fundo sempre presente.<sup>4</sup>
- É considerado um processo de emissão coletivo onde o plasma é gerado de uma forma explosiva através de uma série rápida de acontecimentos curtos e individuais que envolvem o arco. Estes acontecimentos são conhecidos por “pontos de arco” que são centros de produção de plasma muito eficazes sobre a superfície do cátodo.<sup>4</sup>

- O plasma criado a partir do material do cátodo é bastante energético e altamente ionizado, com grandes frações de íões de cargas múltiplas.<sup>4</sup>
- Tendo em conta que as superfícies das peças são relativamente planas e isentas de reentrâncias faz com que a possibilidade de se desenvolver o denominado “efeito sombra” seja atenuado, no entanto, é sempre necessário um cuidadoso alinhamento de todas as peças.<sup>4</sup>
- Permite revestir uma grande quantidade de peças ao mesmo tempo, dependendo das suas dimensões.

Por outro lado, este método tem também desvantagens. Destaca-se a mais importante e a que pode causar mais interferência nas propriedades dos revestimentos, a existência de gotículas. Como efeito colateral do efeito de geração de plasma através dos “pontos do arco”, a existência de gotículas vai ser notória uma vez que essas mesmas partículas vão ser projetadas para a superfície do revestimento devido à fusão do material do cátodo provocada pela descarga elétrica do arco. As partículas projetadas denominam-se por gotículas (partículas sólidas não evaporadas de material constituinte dos cátodos), que para além de interferirem nas propriedades da superfície do revestimento, nomeadamente, no aumento da rugosidade, podem interferir de uma outra forma criando obstáculos no crescimento do revestimento e proporcionando irregularidades ao longo da espessura e na superfície livre do revestimento, por sua vez, interferem nas propriedades de cor, brilho e no seu desempenho geral. Estas gotículas tendem a crescer com um formato de cápsulas esféricas sobre a superfície do revestimento que, em alguns casos, ficam “enterradas” no material constituinte do revestimento. Segundo alguns autores, as gotículas estão intimamente relacionadas, para além do material do cátodo, com a baixa temperatura de fusão desse mesmo material e, na maior parte dos casos, apresentam dimensões elevadas quando comparadas com os íões metálicos evaporados. Geralmente, estas gotículas apresentam uma grande variação de dimensão.<sup>8,9</sup> É de notar que, segundo ANDERS, S. et al. <sup>9</sup>, estas gotículas não são compostas na totalidade pelo material do cátodo, podem ter na sua composição elementos vindos dos gases reativos injetados na câmara. Para além disso, estas gotículas podem apresentar uma estrutura cristalina e até mesmo propriedades diferentes daquelas que existe no revestimento e, por isso, uma vez que as estruturas destas gotículas diferem da estrutura cristalina do revestimento e não apresentam as mesmas propriedades e características físicas, são consideradas irregularidades do revestimento. Estas gotículas resultam também das elevadas intensidades de corrente aplicadas no arco elétrico que por norma é mantido elevado para que as taxas de deposição sejam, também, elevadas. Este valor de intensidade de corrente é significativamente elevado comparativamente a outras técnicas PVD,

sendo natural que a rugosidade seja também superior.<sup>9</sup> No entanto, existem várias maneiras de reduzir a quantidade de gotículas incorporadas no revestimento, uma delas, a aplicação de um campo magnético por forma a guiar os eletrões através de um caminho curvo, antes de serem depositados nas peças.<sup>8,9</sup> Este método tem o nome de sistema de arco catódico filtrado e pode ser aplicado aos mais diversos revestimentos.<sup>10,11</sup>

### **2.1.2. Influência dos parâmetros de deposição no crescimento do revestimento**

Do ponto de vista da otimização do processo de PVD, é necessário ter por detrás desta técnica uma boa programação para o seu uso consoante o tipo de revestimento como o tipo de substrato, para que a relação de boa aderência entre o substrato e o revestimento seja positiva permitindo uma boa funcionalidade mecânica. Esta programação é de grande importância e requer muita atenção por parte dos responsáveis, para que o produto final seja obtido com as características ótimas pretendidas. Os parâmetros utilizados para uma determinada peça, dependendo do tipo de processo de deposição, têm uma base teórica estipulada há muitos anos por vários autores, no entanto, quando se trata de um processo fabril e de um revestimento com características específicas de cor e brilho, todos os parâmetros utilizados podem ter como base a tentativa de aproximação ao pretendido através de vários testes. As variáveis do processo de controlo direto (fácil de controlar de forma manual), por sua vez, são limitadas e podem ser ajustadas previamente ou durante o processo de deposição. Por outro lado, as condições do processo de deposição também dependem de outros fatores que não podem ser controlados durante a deposição, como por exemplo, fatores associados à dimensão e forma da peça e também da dimensão da câmara do equipamento de PVD. Os parâmetros possíveis de serem controlados diretamente são:<sup>12</sup>

- Temperatura dos gases no interior da câmara (energia cinética dos eletrões do plasma), que por sua vez, depende da pressão total da mistura dos gases injetados e das descargas elétricas produzidas pelo plasma.
- Temperatura do substrato.
- Fluxo de entrada dos gases.
- Polarização do substrato ("BIAS")
- Pressão

A temperatura do substrato constitui um dos parâmetros mais importantes para o comportamento que o revestimento poderá ter durante o seu crescimento. Este parâmetro

constitui a variável fundamental de controlo, uma vez que, juntamente com a temperatura de fusão do material depositado, determina os processos de difusão das espécies depositadas. Por outro lado, a densificação do material depositado pode ser promovida aquecendo os substratos. A polarização e o embate das partículas energéticas têm o efeito de aumentar a temperatura dos substratos, a qual promove a mobilidade dos átomos depositados e conseqüentemente o aumento da densificação do revestimento. Esta polarização é provocada pela corrente elétrica resultante da aplicação de uma diferença de potencial às peças no interior da câmara.<sup>13</sup> A pressão é também um dos parâmetros mais importantes já que o seu aumento influencia a diminuição do percurso livre entre as partículas, mais propriamente, a energia e a velocidade dos iões fazendo com que os números de colisões entre as partículas tenham uma energia baixa afetando consideravelmente a velocidade e energia que estas, a partir do cátodo, chegam ao substrato. A diminuição da energia das partículas ao atingirem o substrato vão ter conseqüências para a formação do revestimento, nomeadamente, a baixa adesão.<sup>14</sup>

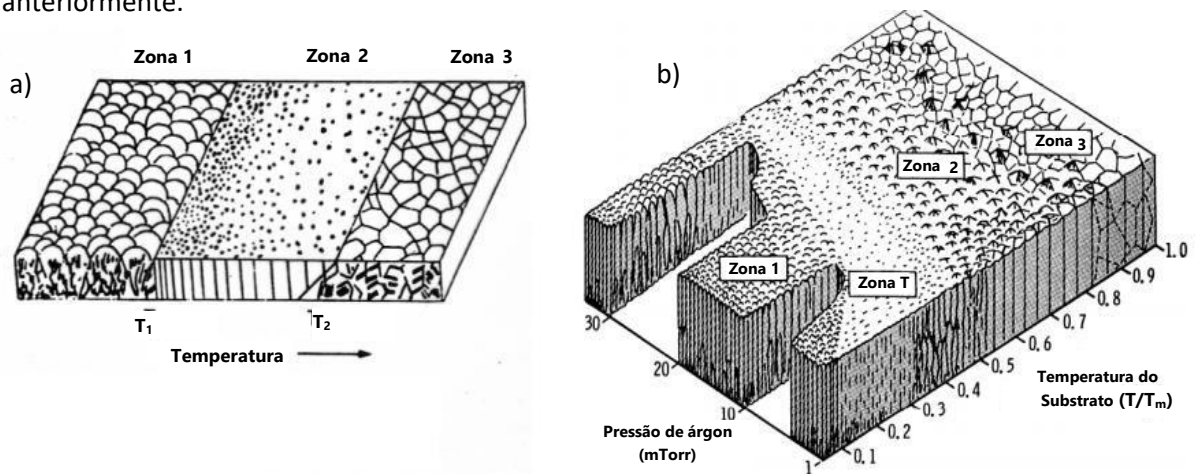
## **2.2. Condensação e crescimento de um filme**

O crescimento dos revestimentos depositados por métodos de PVD tem uma dependência direta da etapa de transporte do conjunto do material evaporado até às peças a serem revestidas, uma vez que, a interação das partículas existentes neste conjunto de matéria, também denominado por plasma, influencia diretamente tanto as propriedades dos revestimentos como a sua microestrutura. A vida útil de um revestimento é determinada pelo tipo de microestrutura que esse mesmo revestimento tem. Quanto maior for a perfeição microestrutura do revestimento, melhor irá ser o comportamento mecânico dos revestimentos. É possível controlar a microestrutura de um revestimento através da monitorização dos mais diversos parâmetros.<sup>15</sup> Esta microestrutura pode variar com a temperatura do substrato, corrente e energia dos iões que bombardeiam o substrato, entre outras. Geralmente, a microestrutura e morfologia da superfície dos revestimentos são relacionadas através de um modelo de estruturas por zonas conforme apresentado na Fig. 2.<sup>16</sup> A energia fornecida pelos iões durante a deposição é substancial, tanto devido às energias cinéticas elevadas resultantes desse mesmo processo como do elevado grau de ionização. A energia cinética é obtida pela aceleração dos iões em duas zonas, perto do cátodo, conduzindo à velocidade de iões no plasma e no espaço entre o plasma e o substrato, onde a absorção de energia pode ser aumentada pela aplicação de um potencial de polarização negativado no substrato. A energia potencial é composta pela energia de coesão, que é libertada quando os átomos/iões formam ligações com os átomos/iões vizinhos e pela energia de ionização,

que é libertada na recombinação elétron/ião. Assim, a energia dos átomos/iões quando combinada com a pressão e a temperatura, determinam a microestrutura do revestimento. A forma mais clara e conveniente de relacionar a microestrutura de um revestimento com a técnica e os parâmetros utilizados na deposição e as condições de crescimento com a estrutura do revestimento, é o modelo de estrutura de zonas que permite relacionar a evolução microestrutural durante o crescimento do filme com os parâmetros de deposição. O modelo de estruturas por zonas de revestimentos obtidos por evaporação foi elaborado por Movchan e Demchishin em 1966, introduzindo o conceito de temperatura reduzida denominada por  $T_r$ , representada pela Eq. 1:<sup>17</sup>

$$T_r = \frac{T_s}{T_m} \quad \text{Eq. 1}$$

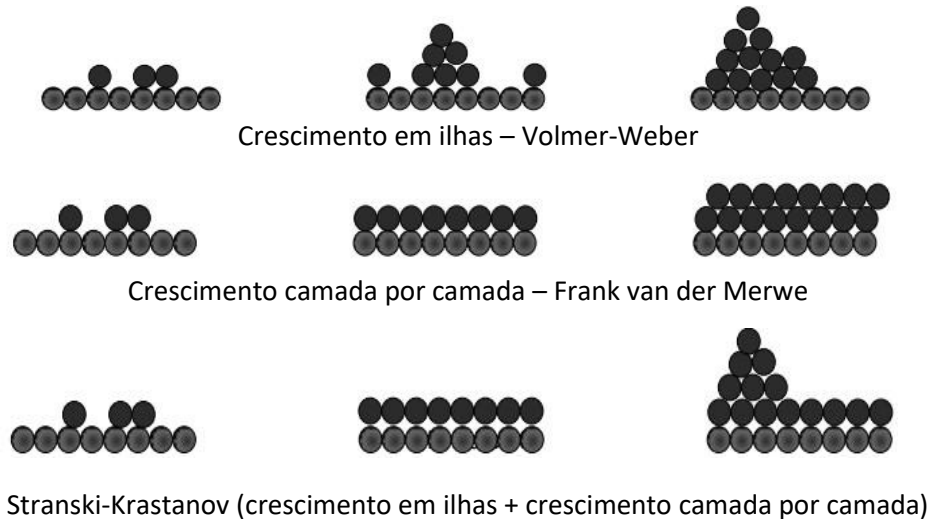
Onde  $T_s$  representa a temperatura do substrato (Kelvin) durante a deposição do revestimento, e  $T_m$  a temperatura de fusão do material depositado (Kelvin). As unidades de temperatura reduzida são adimensionais. Posteriormente, em 1974, Thornton alarga a ideia à pulverização catódica e apresenta um modelo que acrescenta uma dimensão ao modelo anterior, a pressão de deposição, no entanto, este último modelo pode ser também utilizado para caracterizar os filmes obtidos por evaporação por arco catódico.<sup>16,18</sup> Neste trabalho, a técnica de deposição utilizada não foi a pulverização catódica mas sim a evaporação por arco catódico onde, posteriormente, este modelo foi adaptado. A Fig. 2 apresenta os dois modelos referidos anteriormente.



**Fig. 2:** Modelo de estrutura de zonas para revestimentos apresentado por: a) Movchan e Demchishin (1969)<sup>16</sup> e mais tarde adaptado por b) Thornton (1974).<sup>18</sup>

A Fig. 2 apresenta os diagramas de estruturas por zonas para revestimentos depositados por PVD. A Fig. 2 A apresenta o modelo proposto por Movchan e Demchishin e a Fig. 2 b) o modelo adaptado por Thornton. O modelo de Thornton (Fig. 2 b)) está dividido em quatro zonas. A zona 1 diz respeito a uma estrutura proporcionada por baixa energia e temperatura de deposição, promovendo a nucleação de uma estrutura mais fibrosa. Ocorre a uma  $T_r$  reduzida, por norma inferior a 0,3, pelo que, os átomos adsorvidos na superfície do substrato têm uma capacidade muito baixa de se difundirem. Em termos de microestrutura, o revestimento é constituído por colunas com dezenas de nanómetros de diâmetro e separadas por poros. As colunas possuem uma baixa cristalinidade e em algumas situações podem ser amorfas (sem cristalinidade). À medida que o revestimento se torna mais espesso, formam-se cones e os poros tornam-se maiores. À superfície do revestimento os cones têm uma forma do tipo cúpula tal como é visível para o modelo da Fig. 2 a) na zona 1.<sup>18,19</sup> A zona T é uma zona de transição que promove a difusão da superfície, no entanto, é limitada ao longo dos limites dos grãos cristalinos em forma de V. A zona 3, é representativa de elevadas energias e temperaturas, permitindo também a difusão tendo como consequência a recristalização e densificação da estrutura do revestimento. A nucleação e o crescimento fazem parte de todo o mecanismo envolvente da deposição de revestimentos obtidos por PVD. Estes revestimentos são, na maior parte das vezes, originados pela condensação, isto é, a solidificação dos átomos ou conjunto de átomos provenientes do plasma, sobre o substrato. O início da condensação é marcado pela formação de pequenos aglomerados (denominados por núcleos) sobre a superfície do substrato ou, se for o caso, da interface depositada antes do revestimento. As forças de atração electrostáticas garantem que os átomos sejam afixados na superfície do revestimento ou interface, ou por outras palavras, que sejam adsorvidos. Quando estes átomos estão “ancorados” na superfície do substrato ou interface, começam a interagir entre eles formando os núcleos que irão crescer consoante a continuidade das interações entre si.<sup>20</sup> A formação e o crescimento de um revestimento na superfície do substrato podem ser divididas em seis etapas. A primeira etapa denomina-se por **adsorção** onde parte das partículas provenientes da fonte chegam ao substrato e são adsorvidas na sua superfície. A segunda etapa pertence à **difusão**, como o nome indica, as partículas que chegam ao substrato vão ser difundidas à superfície. Na terceira etapa, **incorporação**, existe a difusão das partículas na superfície do substrato. A quarta etapa denomina-se por **nucleação** onde, a partir de um determinado tamanho crítico das partículas, se origina núcleos estáveis à superfície do substrato. Em seguida, à medida que o revestimento vai crescendo e vai-se tornando mais denso, são iniciadas as duas sub-etapas, coalescência e difusão em volume. Na **coalescência** os núcleos já formados começam a coalescer formando “pescoços”,

começando desde então, a definir a microestrutura do revestimento. Por fim, na **difusão em volume** os átomos do revestimento difundem-se na estrutura do substrato e vice-versa.<sup>20</sup> Perante estas etapas, teremos um revestimento que, até ao momento, ora apresenta uma superfície totalmente homogénea com os núcleos aglomerados ou com pequenos espaços de substrato ainda por cobrir. A Fig. 3 apresenta os diferentes tipos de crescimentos que podem ser considerados para um filme obtido por PVD.



**Fig. 3:** Modelos de crescimentos de revestimentos obtidos por PVD – adaptado<sup>20</sup>.

A deposição das partículas é considerada totalmente anisotrópica, isto é, as propriedades dos revestimentos vão depender fortemente da forma como estão organizadas, que geralmente estão apresentadas de forma perpendicular ao revestimento, no entanto, outro aspeto a ter em conta e que demonstra um grande cuidado é a alteração da microestrutura do revestimento com o aumento da sua espessura. Ocasionalmente, para além das estruturas apresentadas na Fig. 3, pode-se formar um outro tipo de estruturas denominadas por whiskers, observadas em filmes de Ti.



**Fig. 4:** Microestrutura do tipo whiskers – adaptado.<sup>21</sup>

Este tipo de estrutura apresentada na Fig. 4 é comum ser encontrada em filmes com velocidades de crescimento, segundo os vários eixos, distintas.<sup>21,22</sup>

### 2.3. Formação interface/revestimento

As formações de interações com propriedades químicas e/ou físicas diferentes dos revestimentos e dos substratos podem provocar uma relação de compatibilidade entre o substrato e o revestimento, resultando em deficiência de absorção de tensões mecânicas, resultando numa aderência do revestimento fraca ou mesmo inexistente. A possibilidade de interações deficientes entre o substrato e o revestimento têm sido superadas através da deposição de uma camada metálica (interface). A importância do conhecimento do comportamento interface tanto com o revestimento como com o substrato, é relevante e merece atenção. Os revestimentos são formados por camadas atômicas ordenadas (com estruturas cristalinas) ou desordenadas (com estruturas amorfas) de átomos química e/ou fisicamente diferentes daqueles que constituem os componentes do substrato. Estas características criam as propriedades finais do conjunto substrato/interface/revestimento, que induzem o sistema a apresentar comportamentos diferentes entre o revestimento e o substrato. No caso dos revestimentos, as zonas de interação são formadas entre a superfície interna do revestimento e pela superfície externa do substrato. De acordo com as características químicas e físicas dos revestimentos, dos substratos, das técnicas e condições utilizadas para a sua deposição, é possível ter vários tipos de interface. Os tipos mais comuns de zonas de interação podem ser observados nas Fig. 5-8, e são classificadas como:<sup>23</sup>

- a) Zona de interação abrupta (ou definida) - Zona mecânica
- b) Zona de interação composta (solução sólida + composto químico);
- c) Zona de interação difundida (ou diluída – solução sólida);
- d) Zona de interação abrupta com ancoramento mecânico;

Zona de interação abrupta: Este tipo de interface é caracterizado pela inexistência de afinidade química ou efeitos de difusão entre o substrato e os átomos do revestimento. Assim sendo, prevalece as ligações fracas e a interface fica limitada a uma região de poucas dimensões atômicas de espessura, provocando uma aderência relativamente baixa. Este tipo de zona pode ser característica do contacto do substrato de aço inox 316 L com a interface de Ti, provocada pela eventual rugosidade da superfície do substrato, causando uma “fronteira” entre substrato/interface. Para perceber se esta “fronteira” existe, é necessário analisar com cuidado as micrografias da zona de fratura das amostras apresentadas no próximo capítulo. A Fig. 5 apresenta um exemplo esquemático de uma zona de interação abrupta.<sup>20,23,24</sup>

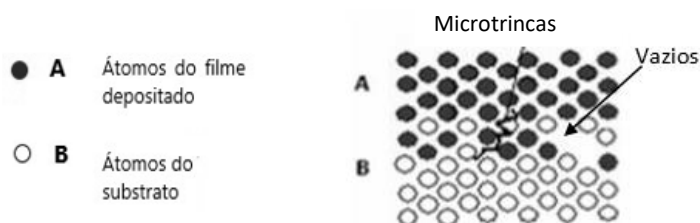




**Fig. 5:** Representação da zona de interação abrupta interface/substrato ou interface/revestimento.<sup>23</sup>

Na Fig. 5, a vermelho (A) estão apresentados os átomos pertencentes à interface ou ao revestimento, enquanto que, a branco (B) estão apresentados os átomos que constituem o substrato. Os vazios (defeitos) presentes nas interações interface/substrato ou interface/revestimento são consequência de uma interação abrupta.

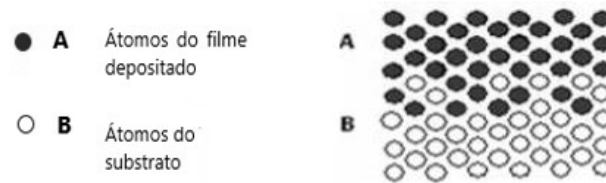
Zona de interação composta: Quando entre os átomos dos materiais (substrato/interface e/ou interface/substrato) ficam sujeitos a reações químicas entre eles. É caracterizada por ser uma zona de interação frágil devido às tensões internas geradas pelas transformações volumétricas que acompanham as reações químicas. A Fig. 6 apresenta um exemplo esquemático de uma zona de interação composta revestimento/substrato ou interface/substrato, com difusão atômica e formação de um ou mais compostos.<sup>20,23,24</sup>



**Fig. 6:** Representação da zona de interação composta interface/substrato ou interface/revestimento adaptado.<sup>23</sup>

Na Fig. 6, a vermelho (A) estão apresentados os átomos pertencentes à interface ou ao revestimento, enquanto que, a branco (B) estão apresentados os átomos que constituem o substrato. As microtrincas e os vazios representam os defeitos que podem ser originados por uma zona de interação composta, fazendo com que a relação entre o conjunto interface/substrato ou interface/revestimento não seja a melhor, provocando um revestimento com fracas propriedades mecânicas.

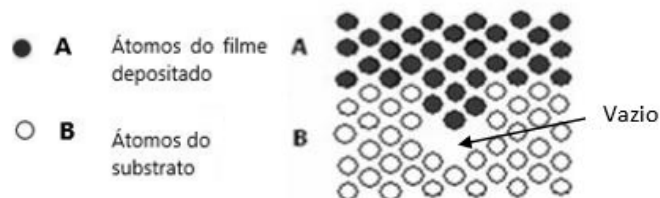
Zona de interação por difusão: Quando o efeito dominante é a difusão das espécies da interface no material do substrato ou do material do revestimento na zona de interação. Caracteriza-se pela transição gradual das propriedades tanto de um material como do outro. Como consequência positiva, este tipo de zona promove uma elevada aderência entre a interface e o substrato e também entre o revestimento e a interface.<sup>20,23,24</sup> A Fig. 7 apresenta um exemplo esquemático de uma zona de interação difusão interface/substrato ou interface/revestimento resultante da difusão dos átomos do revestimento para o interior da estrutura do substrato, vice-versa ou as duas (interdifusão).



**Fig. 7:** Representação de interface de difusão interface/substrato ou interface/revestimento.<sup>23</sup>

Na Fig. 7, a vermelho (A) estão apresentados os átomos pertencentes à interface ou ao revestimento, enquanto que, a branco (B) estão apresentados os átomos que constituem o substrato.<sup>23</sup>

Zona de interação de ancoramento mecânico: Nos revestimentos que sejam considerados duros estas forças substrato/interface e interface/revestimento estão associadas à rugosidade superficial do substrato. A elevada rugosidade, entre os dois sistemas, faz com que a aderência seja estabelecida e se mantenha. A Fig. 8 apresenta um exemplo esquemático de uma zona de interação substrato/interface e interface/revestimento com ancoramento mecânico.<sup>20,23,24</sup>



**Fig. 8:** Representação zona de interação com ancoramento mecânico interface/substrato ou interface/revestimento.<sup>23</sup>

A aderência entre o substrato/interface e interface/revestimento depende da existência de uma certa rugosidade superficial, o que proporciona um maior grau de intimidade por unidade de superfície. É importante ter a maior superfície de contacto possível entre as interfaces. Ao depositar um revestimento compacto sobre uma superfície com rugosidade adequada vai fazer com que a aderência seja melhor do que aquela que existiria num substrato totalmente polido. Um revestimento demasiado poroso pode ser provocado pelo excesso de rugosidade do revestimento. Essa porosidade pode ser provocada pelas chamadas zonas de “sombra” produzidas pelos picos altos da superfície do substrato, picos esses que dificultam a deposição dos átomos incidentes nos vales (zonas mais profundas) do substrato.<sup>25,26</sup>

Nas amostras que serão estudadas neste trabalho, as deposições ocorreram a baixas temperaturas, fazendo com que não haja difusão de átomos de Ti no substrato. Desta forma, há a preferência para a formação zona de interação do tipo abrupta ou mecânica, sendo a adesão do revestimento uma consequência das interações químicas entre o substrato/interface e interface/revestimento, no entanto, apenas com uma análise detalhada e aprofundada das amostras será possível concluir qual o tipo de zona de interação existente para este caso.

#### **2.4. Influência da topografia nas propriedades de cor e brilho**

No caso das amostras a serem analisadas neste trabalho, existe uma diferença tanto de cor como de brilho entre os dois revestimentos. Num primeiro contacto com as amostras, é de notar que as superfícies das amostras são diferentes ao toque, isto é, é possível distinguir que uma apresenta uma rugosidade maior do que outra, e assim sendo, é importante entender melhor a definição de rugosidade. Entende-se por rugosidade superficial o conjunto de irregularidades que promovem um determinado relevo na superfície do revestimento. Estas irregularidades são compostas por reentrâncias e saliências. A rugosidade superficial afeta diretamente as propriedades das peças finais acabadas, como por exemplo, as propriedades óticas que engloba a cor e o brilho, ou seja, a rugosidade superficial afeta diretamente a reflexão da luz incidente. Em função desse fenómeno ótico, o brilho e a nitidez da imagem refletida são alterados por essa rugosidade composta pelas reentrâncias e saliências presentes na superfície do revestimento. O brilho de uma superfície é provocado pela ausência de rugosidade permitindo uma elevada reflexão especular e nitidez da imagem refletida.<sup>27</sup> Por outro lado, quando estamos perante uma superfície muito ou pouco rugosa, o brilho é alterado e aumentado pela ausência de rugosidade. Uma superfície com pouca rugosidade vai permitir refletir a luz incidente em várias direções. Para

uma melhor compreensão deste tema, no capítulo que se segue, irá ser explicado todo o fenómeno envolvido na medição de cor e brilho de revestimentos.

## 2.5. Carbonitreto de titânio ( $TiC_xN_y$ )

O carbonitreto de titânio ( $TiC_xN_y$ ) é considerado um material cerâmico promissor por possuir ambas as propriedades, químicas e físicas, do nitreto de titânio (TiN) e do carboneto de titânio (TiC), tais como, elevado ponto de fusão, alta dureza, boa resistência à corrosão, boa estabilidade química e térmica.<sup>28,29</sup> A estrutura cristalina do  $TiC_xN_y$  é do tipo cúbica de faces centradas (CFC) tal como a estrutura cristalina do TiN e do TiC que, por sua vez, é muito semelhante à estrutura cristalina do cloreto de sódio (NaCl) como é possível perceber pela Fig. 9.<sup>30</sup> A Fig. 9 apresenta as estruturas cristalinas CFC para o NaCl e para o  $TiC_xN_y$ .

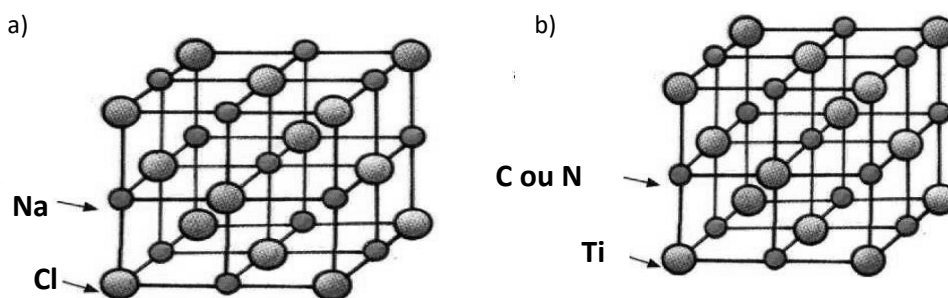


Fig. 9: Estruturas cristalinas do a) NaCl e do b)  $TiC_xN_y$  – adaptado.<sup>31</sup>

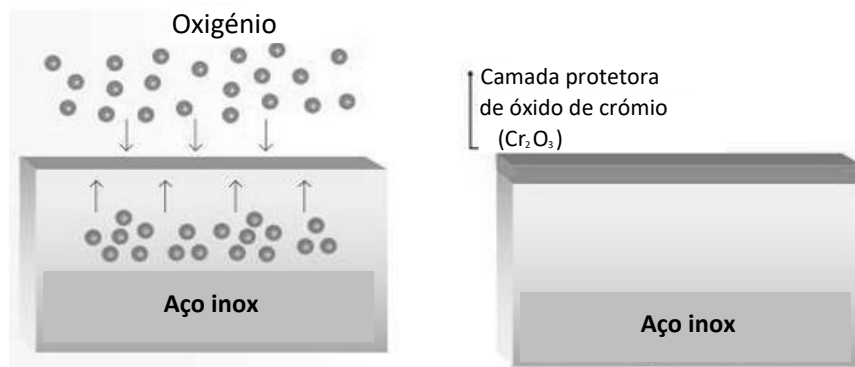
A Fig. 9 a) apresenta a estrutura cristalina do NaCl onde os átomos pequenos representam os átomos de Na e os átomos maiores os átomos de Cl que se encontram unidos por ligações iónicas e em B) a estrutura cristalina do  $TiC_xN_y$ , com os átomos de Ti a ocupar os lugares octaédricos e os átomos de C e N nos interstícios. Na estrutura cristalina do  $TiC_xN_y$  é possível verificar que os átomos de C e N estão posicionados em lugares octaédricos. A estrutura cristalina do  $TiC_xN_y$  é formada por ligações covalentes (ligação estabelecida quando há uma partilha de um par ou pares de eletrões entre os átomos que estabelecem a ligação) entre o C- N, e ligações iónicas entre o Ti- C e Ti-N. Dado que a estrutura cristalina do  $TiC_xN_y$ , segundo ZHANG<sup>32</sup>, pode resultar da solução sólida entre o TiN e o TiC, onde os átomos de carbono (C) presentes na rede do titânio (Ti) (no caso do TiC) vão sendo substituídos por átomos de azoto (N) numa proporção aleatória. As propriedades químicas e físicas do Ti permanecem alteradas sendo considerado um metal sensível à presença de elementos intersticiais, isto porque, na distribuição eletrónica da última camada é incompleta e permanece organizada de tal forma que permite apresentar cinco estados diferentes

de oxidação, possibilitando que o Ti (raio atômico 176 pm) reaja e forme uma solução sólida com elementos de menor raio atômico, como é o caso do C (raio atômico 67 pm) e do N (raio atômico 65 pm), que irão ficar alojados nos interstícios da rede do Ti.<sup>33</sup> Existe uma grande variedade de revestimentos duros sendo, a natureza das ligações químicas entre os átomos, o ponto de partida para se distinguirem entre eles. No caso do  $TiC_xN_y$ , as ligações químicas existentes entre o Ti-C-N são de natureza iônica que ocorre entre átomos de elementos químicos diferentes, geralmente entre metais e não metais com diferenças de eletronegatividade. Esta propriedade química define-se como a tendência que um átomo, que intervém numa ligação química, tem para atrair os elétrons que formam essa ligação química. As ligações iônicas entre o C-Ti são, de uma forma geral, mais fortes do que as ligações iônicas entre o N-Ti e, portanto, a substituição sucessiva dos átomos de N na estrutura TiN por átomos de C favorece o fortalecimento das ligações iônicas não-metal, isto é, ligações de C ou N com o Ti fazendo com que, este tipo de revestimento, apresente as vantagens mais apetecíveis nas mais diversas áreas.<sup>33-35</sup> O comportamento tribológico de revestimentos Ti/ $TiC_xN_y$  é variado devido a mudanças nos fatores de deposição que incluem o substrato, parâmetros de deposição, estequiometria, etc.<sup>36</sup> Para além destes parâmetros, a própria estrutura cristalina exerce influencia tanto nos comportamentos tribológicos como nas restantes propriedades. As variações das quantidades de C estão diretamente ligadas a essas mesmas propriedades, uma vez que, é a quantidade de C que vai aproximar ou afastar as propriedades mecânicas do  $TiC_xN_y$  comparativamente ao TiC e ao TiN. O  $TiC_xN_y$  apresenta as melhores propriedades mecânicas tanto do TiC como do TiN. Segundo JONES, D.<sup>37</sup>, com a diminuição da quantidade de C (consequente diminuição do parâmetro de célula) a dureza do revestimento diminui, isto é, a existência de C influencia diretamente as propriedades tribológicas deste revestimento.

## 2.6. Aço inox 316 L

O aço inox é uma liga à base de ferro contendo um teor de C muito baixo e pelo menos 11% de crómio (Cr) além de outros elementos liga que, quando adicionados de maneira controlada e ajustada, conferem um aumento de determinadas propriedades, nomeadamente, a resistência a várias formas de corrosão. Esta propriedade característica nos aços inox deve-se à formação de uma camada de óxido de crómio ( $Cr_2O_3$ ) em forma de revestimento, também conhecida como camada passiva. Esta camada apresenta-se como sendo totalmente transparente, impercetível à visão humana e sem qualquer porosidade, forma-se instantaneamente pela combinação do oxigénio do ar com o Cr existente no aço inox, protegendo as peças de aço dos mais diversos

agentes corrosivos. Assim sendo, se a camada de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , por qualquer motivo, ficar danificada prevalece uma autorreparação causada pela reação rápida entre o Cr e oxigênio regenerando essa mesma camada.<sup>38</sup> Na Fig. 10 observa-se um exemplo de formação de uma camada passivadora de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  em condições de ocorrência natural de um aço inox em contato com o ar ou água.



**Fig. 10:** Formação da camada de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  na superfície de um aço inox.<sup>39</sup>

Na análise da Fig. 10, o Cr presente na composição do aço inox liga-se ao oxigênio proveniente do meio ambiente formando uma camada (a azul) protetora de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Os aços inox estão divididos em cinco grandes famílias, nomeadamente, aços inoxidáveis ferríticos, aços inoxidáveis austeníticos, aços inoxidáveis martensíticos, aços inoxidáveis duplex e aços endurecidos por precipitação. Esta divisão é feita com base na fase cristalina predominante na sua microestrutura, composição química e mecanismos de endurecimento. Para este trabalho, apenas foi usado o aço inoxidável 316 L que pertence ao grupo dos aços inoxidáveis austeníticos. O aço inox 316 L é identificado pela “American Iron and Steel Institute” (AISI) como uma liga Fe-Cr-Ni apresentando uma estrutura cristalina CFC devido à presença da fase austenite ( $\gamma$ -Fe) que se estende até à temperatura ambiente devido às altas concentrações de Cr e de níquel (Ni). Este tipo de aço, devido às suas características microestruturais, não podem ser submetidos a tratamentos térmicos de endurecimento, no entanto, recorrendo ao processo de deformação a frio (encruamento) é possível aumentar as propriedades de resistência mecânica destes metais.<sup>40</sup> A composição química elementar de um aço inox 316 L está apresentada na tabela 1.

**Tabela 1:** Composição química elementar de um aço inox 316 L.<sup>41</sup>

Elemento		Si	Mn	Ni	Cr	P	Mo	N	C	S	Fe
%	Mín.	-	-	10,00	16,00	-	2,00	-	-	-	
elementar	Máx.	1,00	2,00	14,00	18,00	0,05	3,00	0,10	0,03	0,03	balanço

## 2.7. Titânio (Ti)

À temperatura ambiente, o Ti apresenta uma estrutura hexagonal compacta (HC) designada por Ti-( $\alpha$ ). A 882 °C sofre uma transformação alotrópica para a estrutura cúbica de corpo centrado (CCC), denominada Ti-( $\beta$ ), estrutura que conserva até ao seu ponto de fusão  $T = 1668$  °C. Relativamente aos tipos ligações químicas, os iões de Ti estabelecem entre si ligações metálicas, ligações estas mais fortes que as ligações existentes num revestimento de  $TiC_xN_y$ . Nos processos de deposição por PVD é muito comum fazer-se uma deposição de uma camada de Ti, denominada por interface de Ti, para estabelecer a boa aderência entre o substrato e o revestimento. É importante que as ligações entre os iões metálicos do Ti sejam fortes para que a interface formada apresente boas propriedades de resistência e de adesão.<sup>42</sup>

## 2.8. Propriedades do conjunto aço inox 316 L/Ti/TiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>

Pelas diversas razões apresentadas anteriormente, é importante ter em consideração algumas propriedades dos elementos que constituem o conjunto substrato/interface/revestimento de forma a complementarem-se tanto a nível estrutural como das suas superfícies. A tabela 2 apresenta as propriedades dos materiais pertencentes ao aço inox 316 L pertence ao substrato, enquanto que, o Ti compõe a interface depositada entre o substrato e o revestimento e, por fim, o  $TiC_xN_y$  o qual pertence ao revestimento.

**Tabela 2:** Propriedades do conjunto aço inox 316 L/Ti/TiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>.<sup>43-50</sup>

Propriedades	Materiais		
	Aço inox 316 L	Ti	TiC <sub>x</sub> N <sub>y</sub>
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	7,9	4,5	5,3
Módulo de Young (GPa)	200	110	199
Dureza (GPa)	5,2-6,7	4,4	34,6
Coeficiente de expansão térmica (10 <sup>-6</sup> /°C)	16 (20-100 °C)	9 (20-100 °C)	8 (20-100 °C)
Temperatura de fusão (T <sub>m</sub> ) (°C)	1440	1670	3050

Relativamente à densidade dos materiais, tanto o Ti (4,5 g/cm<sup>3</sup>) como o  $TiC_xN_y$  (5,3 g/cm<sup>3</sup>) apresentam densidades próximas, mas inferiores ao aço inox 316 L (7,9 g/cm<sup>3</sup>), isto porque, segundo a definição de densidade (densidade=massa/volume) é possível concluir que, quanto maior o volume que os átomos ocupam (volume esse proporcionado pela distância entre os átomos) menor a densidade. O módulo de Young está diretamente relacionado com as forças

interatômicas. Quanto maior o valor do módulo de Young (ou módulo de elasticidade), maior a rigidez (característica física que um material tem perante uma solicitação mecânica através da aplicação de uma carga) do material. O módulo de Young tanto para o aço inox 316 L (200 GPa) como para o Ti (110 GPa) e para o  $TiC_xN_y$  (199 GPa) são relativamente próximos. O coeficiente de expansão térmica (caracteriza-se como sendo uma propriedade específica de cada material que simboliza quando este mesmo material altere o seu volume, expandindo ou contraindo, consoante as alterações das temperaturas a que são sujeitos), para revestimentos obtidos por PVD tem uma grande importância, isto porque, quanto mais próximos forem os valores do conjunto substrato/interface/revestimento menor será as alterações em volume, maior será a adesão entre eles e melhor será o seu desempenho. A dureza do revestimento de  $TiC_xN_y$  é a maior entre o aço inox 316 L e o Ti, o que vai de acordo com o que foi referido anteriormente, ou seja, para além das mais variadas funções, o revestimento de  $TiC_xN_y$  permite aumentar a dureza da peça a ser revestida, proporcionando-lhe boas propriedades mecânicas. O aço inox 316 L e o Ti apresentam pontos de fusão próximos (1440 °C e 1670 °C respetivamente), enquanto que, o revestimento de  $TiC_xN_y$  tem quase o dobro (3050 °C) mostrando ser um revestimento com elevado desempenho e ideal para aumentar as características de desempenho mecânico de peças de aço inox 316 L e Ti.

## **2.9. Métodos de caracterização**

A caracterização das amostras é feita recorrendo a equipamentos de análises existentes tanto na Universidade de Aveiro como na PRIREV, tais como, SEM/EDS, DRX “bulk” e DRX de baixo ângulo, perfilometria ótica 3D, nanoindentação, espectrofotometria ótica e “calotest”.

### **2.9.1. Microscopia eletrónica de varrimento/espectroscopia de energia dispersiva (SEM/EDS)**

Através SEM é possível analisar a microestrutura dos revestimentos identificando o tipo de crescimento que ocorre durante a sua deposição, a orientação e a dimensão dos grãos cristalinos que se formam, a presença de defeitos na estrutura, nomeadamente, vazios, microfissuras e falta de aderência do revestimento ao substrato. Por outro lado, através da fratura das amostras, é possível medir a espessura do revestimento. É considerada uma técnica de análise ótica que permite a observação da superfície de uma determinada amostra, assim como, a sua secção transversal (zona de fratura). As imagens obtidas por esta técnica são denominadas por micrografias que resultam da interação de um feixe de eletrões, com energia entre 2 e 50 keV,

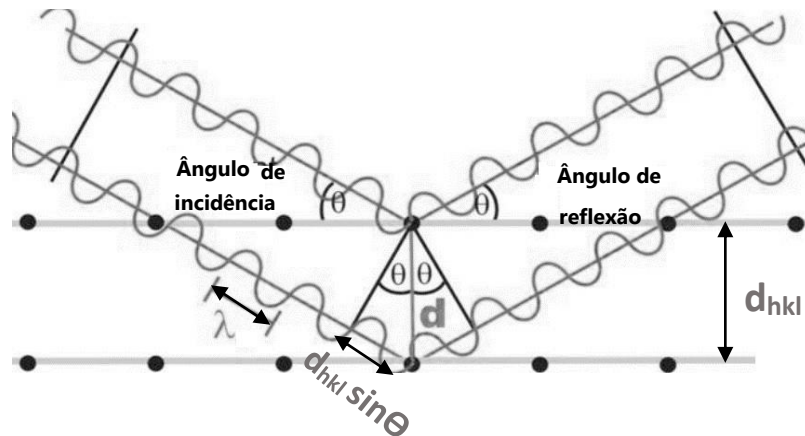


com o material. A interação do feixe de elétrons com a superfície da amostra resulta em várias reações das quais se destacam a emissão de elétrons secundários (permitem obter imagens topográficas e morfológicas), emissão de elétrons retrodifundidos (permitem obter contraste na imagem resultante das diferentes composições), elétrons de Auger (utilizados para a análise química) e emissão de raios-X (utilizada para análise espectroscopia de energia dispersiva (EDS)). A técnica de SEM está geralmente associada à técnica de EDS, que permite uma análise semi-quantitativa dos elementos químicos presentes numa determinada amostra. As amostras para poderem ser caracterizadas por SEM têm que apresentar boa condutividade elétrica superficial. A não existência de condutividade superficial leva à necessidade da deposição de um filme condutor, através da aplicação de uma camada fina, de ouro (Au) ou carbono (C).

### **2.9.2. Difração de raios-X (DRX “bulk”)**

A DRX permite estudar o estado cristalino de sólidos em geral. É possível analisar a microestrutura, parâmetros de rede, obter informações sobre orientação e tamanho dos cristais, identificação de fases, tensões internas, entre outras possibilidades. Nesta técnica, um feixe de raios-X de comprimento de onda conhecido incide sobre a amostra e é difratado consoante as distribuições atômicas dos cristais presentes. O sinal do feixe difratado é recolhido por um detetor que regista o ângulo ( $\theta$ ) entre o plano atômico e o feixe incidente e difratado. Disto, resulta um gráfico de intensidade de sinal (indicada em contagem por segundo, cps) versus  $2\theta$ , denominado difratograma. Num difratograma, a posição dos picos está relacionada com os parâmetros da célula unitária do cristal, isto é, com as distâncias interplanares. Analisando um conjunto destes parâmetros é possível identificar a fase cristalina presente na amostra.<sup>51</sup> Com base no arranjo atômico interno de cada material é possível por DRX identificar a natureza cristalográfica dos materiais e as fases presentes. O arranjo periódico dos iões/átomos/moléculas, que surge quando o sólido cristalino é irradiado por um feixe de raios-X, na rede cristalina causa interferências construtivas responsáveis pelo padrão de difração característico de uma determinada fase cristalina. Uma vez que o comprimento de onda dos raios-X é aproximadamente igual às distâncias entre os planos atômicos dos sólidos cristalinos, quando um feixe de raios-X colide com um sólido cristalino este difrata-se de acordo com os planos atômicos e seus arranjos. A radiação-X monocromática incide na amostra e a interferência construtiva da radiação é refletida ou difratada nos planos cristalinos presentes na amostra que por sua vez se traduz no aparecimento de picos de difração. Para existir interferência construtiva tem de haver uma relação direta entre

o comprimento de onda da radiação no material e a distância entre os planos cristalográficos, como é possível observar pela Fig. 11.<sup>52</sup>



**Fig. 11:** Difração de Bragg para planos de uma estrutura cristalina.<sup>53</sup>

Para um conjunto de planos cristalinos com índices de Miller ( $hkl$ ), a condição para se verificar interferência construtiva é traduzida pela lei de Bragg representada pela Eq. 2.<sup>51</sup>

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad (n = 1, 2, \dots) \quad \text{Eq. 2}$$

Onde  $n$  é um número inteiro positivo,  $\lambda$  é o comprimento de onda dos raios-X,  $d$  a distância entre planos cristalográficos ( $hkl$ ) e  $\theta$  o ângulo que o raio incidente faz com os planos de reflexão. Um espectro de difração de raios-X típico consiste na sequência de picos caracterizados pelas suas posições, intensidades e larguras. A largura do pico de difração é influenciada pelo número de átomos, ou seja, pelo volume do cristal. Quanto maior o alargamento do pico de difração, menor será o tamanho do grão.

### 2.9.3. Difração de raios-X de baixo ângulo (DRX de baixo ângulo)

A geometria de DRX convencional, Bragg-Brentano ou  $\theta$ - $2\theta$ , não é apropriada para o estudo de revestimentos devido à baixa sensibilidade e aos efeitos de interferência do substrato, uma vez que se trata de uma incidência na totalidade da espessura da amostra. A geometria mais apropriada é baseada num baixo ângulo de incidência dos raios-X na superfície da amostra

(denominada por DRX de baixo ângulo), desta forma é possível analisar as camadas superficiais do material a partir do controle da profundidade de penetração do feixe que consiste em fixar o ângulo de incidência e variar o ângulo de detecção. É uma técnica que permite a observação de padrões de difração dos planos cristalográficos que não são paralelos à superfície da amostra, permitindo a análise cristalina consoante a profundidade de penetração do feixe. Esta técnica limita o ângulo de incidência a valores baixos (tipicamente entre  $0,2^\circ$  e  $3^\circ$ ), sendo possível, dependendo do material depositado, eliminar a contribuição proveniente do substrato.<sup>54</sup> A utilidade desta técnica, em muitos casos, centra-se na identificação das fases cristalinas pertencentes apenas ao filme depositado sobre um determinado substrato.

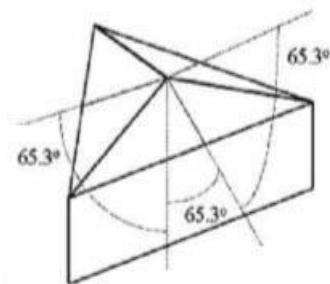
#### **2.9.4. Perfilometria ótica 3D**

Os perfilómetros digitais são equipamentos que fornecem características topográficas das superfícies. A imagem tridimensional criada por este tipo de equipamento, na verdade, é um grande número de perfis calculado ao longo da área ou superfície selecionada, construindo uma imagem em 3D. Os perfis são registados como uma distribuição de alturas (picos e vales). Estes equipamentos possuem “softwares” específicos, que permitem a visualização topográfica das superfícies em imagens 3D, fornecem parâmetros matemáticos para identificar as propriedades superficiais das amostras (rugosidade superficial) e possibilitam imagens do perfil (perfilometria) numa determinada área. Podemos considerar que o conceito de rugosidade se baseia num desvio relativamente a uma superfície perfeitamente plana, onde todos os elementos estão ao mesmo nível.<sup>55</sup> A medição da rugosidade através da perfilometria ótica 3D é feita com a combinação de três técnicas, modo confocal (adequado para superfícies com alta inclinação), modo com interferometria (produz a maior resolução vertical) e modo de variação de foco (permite uma menor resolução e qualidade de imagem).<sup>55,56</sup>

#### **2.9.5. Nanoindentação**

A dureza é uma medida da resistência do material à deformação quando lhe é aplicada uma carga. As propriedades mecânicas de um material, tais como a dureza e o módulo de elasticidade, podem ser avaliadas por monitorização da sua resposta à deformação mecânica. Um dos principais benefícios oferecidos pelos revestimentos é a dureza superficial elevada quando comparada com uma superfície não revestida. Ao analisar revestimentos relativamente finos (inferiores a  $3\mu\text{m}$ ) depositados em substratos com espessura superior, é uma tarefa delicada para medir as propriedades apenas do revestimento sem a contribuição do substrato, e para este caso,

ao tratar-se de um ensaio denominado por nanoindentação, o valor da profundidade de penetração será  $h \leq 200$  nm. Como uma regra geral, a profundidade de penetração não deve ser superior a 1/10 da espessura total do revestimento, exigindo cargas pequenas e bem controladas. A nanoindentação é uma técnica muito versátil, sendo utilizada na medição das propriedades elásticas e plásticas em escala de força ou de profundidades muito pequenas.<sup>57,58</sup> Atualmente os equipamentos de medição de dureza possuem a capacidade de registrar a carga aplicada em função do deslocamento do indentador. Esta indentação instrumentada tem como diferencial a maior precisão dos equipamentos utilizados e a capacidade de monitorizar por meio de sensores as variações da carga e da profundidade de penetração. Tradicionalmente, a dureza é dada pela resistência a penetração obtida através de formulações que relacionam a carga aplicada e a profundidade residual atingida pelo penetrador que geralmente é feito de diamante, sendo considerado indeformável ou rígido. Esta técnica permite medir a resistência à deformação plástica, isto é, à deformação irreversível. O método Oliver & Pharr<sup>59</sup> é normalmente utilizado para este tipo de ensaios em revestimentos de baixa espessura, onde é possível obter a dureza dos revestimentos através de uma análise das curvas carga vs. deslocamento. Estas curvas são feitas de forma automática no equipamento de testes. Neste tipo de ensaio, a compressão do penetrador sob a amostra provoca uma impressão permanente na superfície com o formato da geometria do indentador. A ponta de um indentador, de forma e dimensões conhecidas, posicionada perpendicularmente à superfície da amostra, penetra a mesma com uma carga crescente pré-definida. Ao atingir o valor máximo, a carga é reduzida e é possível observar o retorno elástico do material. Este teste deve ser feito usando cargas que levem o material até à sua zona plástica, deixando uma deformação permanente para, posteriormente, ser analisada. Quanto maior e mais profunda for a marca deixada na peça, menor será a dureza do material a analisar.<sup>57</sup> Como é possível verificar pela Fig. 12, o indentador de Berkovich utiliza penetrador piramidal de base triangular com ângulo de  $65,3^\circ$  entre as faces e a normal.



**Fig. 12:** Indentador piramidal de Berkovich usado em ensaios de nanoindentação.<sup>60</sup>

A Fig. 12 apresenta um tipo de penetrador usado em ensaios de nanoindentação para revestimentos com uma espessura demasiada baixa. Os tipos de penetradores são escolhidos consoante o tipo de revestimento e a espessura do mesmo.

### 2.9.6. Medição das coordenadas de cor de um revestimento

Para entender de que forma a cor e o brilho podem ser avaliados, é importante perceber o que está por detrás do funcionamento deste equipamento. No subcapítulo que se segue, é explicado a teoria relativamente ao espaço de cor CIELab. A interação do material com a radiação eletromagnética define o desempenho ótico que a superfície de um material pode ter. No estudo das propriedades óticas dá-se especial atenção à parte visível do espectro eletromagnético (Fig. 13), designado por luz. O espectro visível (ou espectro ótico) é uma porção do espectro eletromagnético, cuja radiação é composta por fotões que pode ser captada pelo olho humano. Esta radiação é conhecida como sendo a luz visível. A faixa do espectro correspondente à luz visível situa-se entre a radiação infravermelha e a ultravioleta (700 e 400nm). Para cada frequência da luz visível é associada uma cor, evidenciando-se o vermelho nos comprimentos de onda maiores e o violeta na região de comprimentos de onda mais baixos.<sup>61</sup> Para uma melhor compreensão de alguns termos usados em seguida, é necessário esclarecer alguns deles. As cores que formam o espectro de luz branca são designadas por cores cromáticas (vermelho, laranja, amarelo, verde, azul, índigo e violeta). As cores não cromáticas são aquelas que resultam da mistura de cores cromáticas e não estão presentes no espectro (por exemplo, o castanho). As cores podem definir-se com apenas três parâmetros – tom (cor), luminosidade do tom (valor do tom) e saturação do tom. Entende-se por tom (cor) o corresponde ao comprimento de onda ou frequência da radiação dominante. Ao tom é dado o nome amarelo, azul, etc. Saturação corresponde à quantidade de luz branca misturada com o tom e permite caracterizar as cores pálidas (tons pastel, por exemplo). Luminosidade (valor) descreve a intensidade da cor.<sup>61</sup> A Fig. 13 apresenta o espectro eletromagnético com especial destaque para a zona de luz visível.

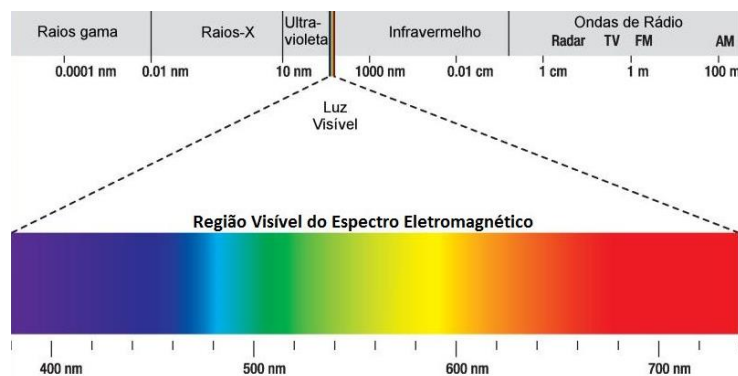


Fig. 13: Espectro eletromagnético – Adaptado.<sup>62</sup>

O espectro eletromagnético (Fig. 13) representa o intervalo completo da radiação eletromagnética que contém as ondas de rádio, as microondas, o infravermelho, os raios-X, a radiação gama, os raios violeta e a luz visível ao olho humano. Os vários tipos de ondas eletromagnéticas diferem quanto ao comprimento de onda. Como é possível observar pela Fig. 13, a zona de luz visível (que se encontra entre as ondas UV e o infravermelho) está delimitada pelos comprimentos de onda de 400nm até 700nm, aproximadamente. O espectro visível pode ser subdividido, também, de acordo com a cor, onde o vermelho representa os comprimentos de onda longos e o violeta os comprimentos de onda mais curtos, conforme ilustrado pela Fig. 13.

### 2.9.6.1. Espaço de cor CIE Lab

O espaço de cor é utilizado para expressar, através de notações por números, as cores de um determinado objeto. Essas notações por números permitem um tratamento quantitativo das diferenças entre as cores de cada objeto. Numa tentativa de tornar a comparação de cores de determinados objetos mais acessível e precisa, a “Commission Internationale de l’Éclairage” desenvolveu alguns métodos para expressar numericamente a cor. Atualmente, os métodos mais usados e conhecidos são o espaço de cor  $L^*a^*b^*$ , criado em 1976 (vulgarmente chamado por CIELAB).<sup>63</sup> Por forma a descrever a luz visível ao olho humano foi criada uma referência para a variação da cor, o CIE Lab. O CIE Lab é uma transformação não-linear da referência absoluta do espaço de cor, desenvolvido a partir do CIE XYZ. O CIE Lab consegue distinguir e comparar coordenadas de cor, sendo por isso amplamente usado para a criação de representações gráficas, bem como na indústria, especialmente para a avaliação quantitativa da cor.<sup>63</sup> O espaço de cor CIE Lab está representado na Fig. 14.

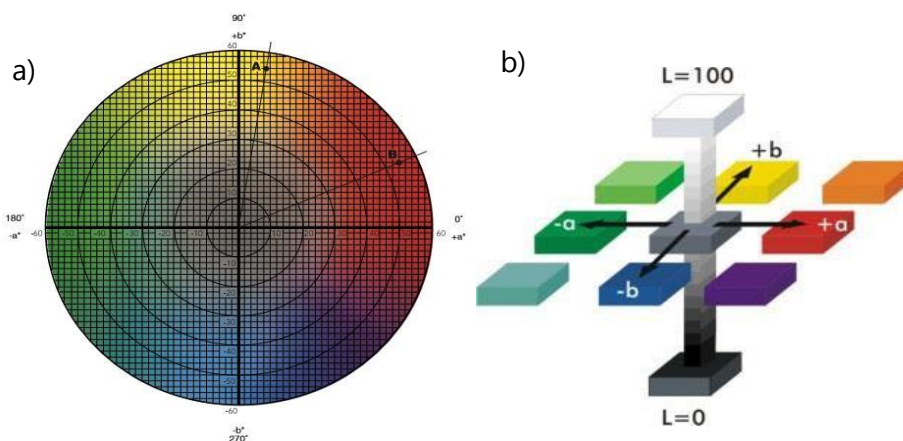


Fig. 14: Sistema de cor CIE Lab a) bidimensional<sup>64</sup> e b) tridimensional.<sup>65</sup>

A representação gráfica do sistema CIELab pode ser feita usando apenas duas dimensões (Fig. 14 a)) ou três dimensões (Fig. 14 b)). O sistema CIELab apresentado pela Fig. 14 a) e b) engloba um sistema de três eixos,  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$ , os quais são similares aos eixos X, Y e Z do espaço cartesiano. Um valor positivo de  $a^*$  corresponde ao vermelho enquanto um valor negativo corresponde ao verde. No eixo  $b^*$ , um valor positivo corresponde ao amarelo e o negativo corresponde ao azul. O eixo vertical  $L^*$  corresponde à luminosidade. Este varia desde 0 até 100, ao qual o valor máximo representa a cor branca e em contraste o valor 0 corresponde ao negro. Os eixos  $a^*$  e  $b^*$  não possuem um limite numérico.<sup>63</sup>

### 2.9.6.2. Espectrofotômetro ótico

Um espectrofotômetro ótico portátil permite reproduzir e controlar a cor e aparência de objetos de forma eficaz e rápida, sendo adequado para o controle de qualidade em processos industriais.<sup>61</sup> O equipamento possui, no seu interior, a sua própria fonte de iluminação para que, durante a análise das amostras, possa incidir a luz sobre a superfície a ser analisada. Através do equipamento apresentado na Fig. 15 é possível determinar quais as cores obtidas em função dos parâmetros de deposição dos revestimentos das peças utilizados e estudar a reprodutibilidade e qualidade do processo calculando a diferença das coordenadas de cor de uma amostra em relação a outra ( $\Delta E$ ).



Fig. 15: Espectrofotômetro ótico portátil.<sup>65</sup>

Como é possível verificar pela Fig. 15 a fonte de luz inclui lâmpadas que produzem um comprimento de onda específico, neste caso, uma lâmpada de SCI com produção de radiação UV

entre 190-380 nm (enquanto que uma lâmpada comum de tungstênio-halogênio apresenta comprimentos de onda de 380-800 nm). A luz é então dispersa através de um prisma por forma a separar os diferentes comprimentos de onda, para que apenas um comprimento de onda seja incidido na amostra. Nos espectrofotômetros usa-se uma cor padrão e os resultados obtidos pelo equipamento são expressões em termos de variação de desvio da cor padrão,  $\Delta a$ ,  $\Delta b$  e  $\Delta L$  que são apresentadas pelas Eq. 3-6. Por fim, estes desvios são expressos num desvio total na cor denominado  $\Delta E$ . Este desvio total, representado pela Eq. 6, identifica a variação total da cor nos três eixos representados na Fig. 14, normalmente utilizado para validar a qualidade das propriedades decorativas das superfícies das peças.<sup>63</sup>

$$\Delta a^* = a^* \text{ amostra} - a^* \text{ padrão} \quad \text{Eq. 3}$$

$$\Delta b^* = b^* \text{ amostra} - b^* \text{ padrão} \quad \text{Eq. 4}$$

$$\Delta L^* = L^* \text{ amostra} - L^* \text{ padrão} \quad \text{Eq. 5}$$

$$\Delta E^* = \sqrt{\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2}} \quad \text{Eq. 6}$$



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] RANDHAWA, H. - Hard Coatings for Decorative Applications. **Surface and Coatings Technology**. 36 (1988) 829-833.
- [2] Edison, T. - **Process of duplicating phonograms**. US Patent, 484 582, October 18, 1892.
- [3] ROQUINY, Ph.; BODART, F.; TERWAGNE, G. - Colour control of titanium nitride coatings produced by reactive magnetron sputtering at temperature less than 100°C. **Surface and Coatings Technology**. 116-119 (1999) 278-283.
- [4] ANDERS, A. - **Cathodic Arcs: From Fractal Spots to Energetic Condensation**. 1ª ed. New York: Springer-Verlag, 2008. 544 p.
- [5] EHIASARIAN A.; HOVSEPIAN, P.; NEW, R.; VALTER, J. - Influence of steering magnetic field on the time resolved plasma chemistry in Cathodic arc discharges. **Journal of Physics D: Applied Physics**. 37 (2004) 2101-2106.
- [6] ELIESER, S.; ELIESER, Y. – The Fourth State of Matter: An Introduction to Plasma Science. **Journal of Plasma Physics**. 66:05 (2001) 363-367.
- [7] MESYATS, G. - Ecton mechanism of the vacuum arc cathode spot. **IEEE Transactions on Plasma Science**. 23:6 (1995) 879-883.
- [8] DAALDER, J. - Components of cathode erosion in vacuum arcs. **Journal of Physics D: Applied Physics**. 9:16 (1976) 2379.
- [9] ANDERS, S.; ANDERS, A.; YU, K.; YAO, X.; BROWN, I. - On the macroparticle flux from vacuum arc cathode spots. **IEEE Transactions on Plasma Science**. 21:5 (1993) 440-446.
- [10] LANG, W. - Design and performance of the double dislocation perforated shielding plate used in vacuum arc deposition for high quality coating deposition. **Advanced Materials Research**. 340 (2012) 130-135.
- [11] HUANG, S.; NG, M.; SAMADI, M.; BRANDT, M. – Tribological behaviour and microstructure of  $TiC_xN_{(1-x)}$  coatings deposited by filtered arc. **Wear**. 252 (2002) 566-579.
- [12] HOLMBERG, K.; MATTHEWS, A. – **Coating Tribology: Properties, Techniques and Applications in Surface Engineering**. 1ª ed. UK: Elsevier Science B. V., 1994. 441 p.
- [13] BOXMAN, R.; MARTIN, P.; SANDERS, D. - **Handbook of vacuum arc science and technology, Fundamentals and applications**. Nova Jersey: Noyes Publications, 1996. 283 p.
- [14] CARVALHO, A. – **Utilização da técnica de pulverização catódica de rádio-frequência para a produção de revestimentos de politetrafluoretileno. Aplicação à proteção de superfícies espectralmente seletivas**. Porto: Universidade do Porto, 1986, 1-25 p. Tese de doutoramento.

- [15]MATTOX, D. – Surface effects on the growth, adhesion and properties of reactively deposited hard coatings. **Surface and Coatings Technology**. 81 (1996) 8-15.
- [16]ANDERS, A. – A structure zone diagram including plasma-based deposition and ion etching. **Thin Solid Films**. 518 (2010) 4087-4090.
- [17]MOVCHAN, B.; DEMCHISHIN, A. - Structure and properties of thick condensates of nickel, titanium, tungsten, aluminum oxides and zirconium dioxide in vacuum. **Fiz Metal Metalloved**. 28: 4 (1969) 653–660.
- [18]THORNTON, J. - Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings. **Journal of Vacuum Science and Technology**. 11:4 (1974) 666–670. [Consult. 3 abril 2016]. Disponível em WWW:<URL< <http://dx.doi.org/10.1116/1.1312732>>.
- [19]SCHULZ, U. - Review of modern techniques to generate antireflective properties on thermoplastic polymers. **Applied Optics**. 45 (2006) 1608–1618.
- [20]OHRING, M. - **Materials Science of Thin Films: deposition and structure**. 2ª ed. San Diego: Academic Press, 2002. 794 p.
- [21]SMITH, D. - **Thin film deposition: principles and practice**. Boston (MA): McGraw-Hill, 1995, 616 p.
- [22]MATTOX, D. - **Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing: Film Formation, Adhesion, Surface Preparation and Contamination Control**. Albuquerque, New Mexico: NOYES publications, 1998. [Consult. 29 janeiro 2016]. Disponível em WWW:<URL: <http://www.sciencedirect.com/science/book/9780815514220>.
- [23]FURTADO, N. - **Superfície e interface em filmes micro e nanoestruturados de silício depositadas por PVD em substratos de aço ferramenta D6**. São Paulo: INPE, 2008. 27-30 p.
- [24]ASM International Handbook Committee - **Friction, lubrication, and wear technology**. Materials Park (OH) : American Society for Metals, 1992, 942 p. Tese de Mestrado.
- [25]VIEIRA, R.; NONO, M. - Estudos das interfaces diamante cvd-titânio e titânio-aço inox 304 obtidas por processos de deposição híbridos. **Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**. 14 (2000) 13. [Consult. 5 de maio 2016]. Disponível em WWW:<URL:<https://www.ipen.br/biblioteca/cd/cbecimat/2000/Docs/TC310014.pdf>>.
- [26]GADELMAWLA, E; KOURA, M.; MAKSOUD, T.; ELEWA, I.; SOLIMAN, H. – Roughness Parameters. **Journal of Material Processing Technology**. 13 (2002) 133-145.
- [27]EPPLER, R.; EPPLER, D. - **Glazes and glass coatings**. Ohio: The American Ceramic Society, 1998, 332 p.

- [28]LIU, N.; HAN C.; XU, Y.; FENG, J. - Microstructures and mechanical properties of nano TiN modified TiC-based cermets for the milling tools. **Materials Science and Engineering: A**. 382 (2004) 122-131.
- [29]ZHANG, H.; YAN, D.; TANG, S. - Preparation and properties of ultrafine TiCN matrix cermets by vacuum microwave sintering. **Rare Metals**. 29 (2010) 528-32.
- [30]LEVI, G; KAPLAN, W.; BAMBERGER, M. - Structure refinement of titanium carbonitride (TiCN). **Materials Letters**. 35 (1998) 344-350.
- [31]Recursos naturais: Ria de Aveiro. Aveiro. 2001. [Consult. 19 maio 2016]. Disponível em WWW.<URL:http://www.prof2000.pt/users/hjco/aveirria/pg000110.htm>.
- [32]ZHANG, S. - Titanium carbonitride-based cermets: processes and properties. **Materials Science and Engineering: A**. 163 (1993) 141-148.
- [33]JOSHI, V. – **Titanium alloys: an Atlas of Structures and Fracture Features**. [S.I]:CRC Press, 2006. 248 p.
- [34]GUSTENAU-MICHALEK, E.; Herzig, P.; Neckel, A. - Titanium carbonitrides, Ti(C,N): electronic structure and chemical bonding. **Journal of Alloys and Compounds**. 129:1-2 (1995) 303-306.
- [35]ENYASHIN, A.; IVANOVSKII, A. - 2D titanium carbonitrides and their hydroxylated derivatives: Structural, electronic properties and stability of MXenes  $Ti_3C_2-xN_x$  and  $Ti_3C_2-xN_x(OH)_2$  from SSCDFTB calculations. **Journal of Solid State Chemistry**. 207 (2013) 1-17.
- [36]BERBERICH F.; MATZ, W.; KREISSIG, U.; RICHTER, E.; SCHELL, N.; MOLLER, W. - Structural characterisation of hardening of Ti–Al–V alloys after nitridation by plasma immersion ion implantation. **Applied Surface Science**. 179:14 (2001) 13-19.
- [37]JONES, Denny - **Principles and prevention of corrosion**. 2ª ed. New Jersey: Prentice Hall, 1996. 571 p.
- [38]LLEWELLY, D.; HUDO, R. - **Steels: Metallurgy and Applications**. 2ª ed. Elsevier, 1998. 389 p.
- [39]Sistema de limpeza de soldas. [Consult- 16 de abril 2016]. Disponível em WWW.<URL. https://www.walter.com/documents/186835/1196568/Passivation\_Br.pdf/73e76403-89c4-453a-ba44-095a0d47db77>.
- [40]ASM International, Chapter 6: Austenitic Stainless Steels. [Consult- 16 de abril 2016]. Disponível em WWW.<URL. http://www.asminternational.org/documents/10192/3473958/05231G\_Sample.pdf/7c5e4830-b443-4c71-a8c8-1a85c5b39dc5>.
- [41]Global Metals: Stainless Steel - 316/316 L. [Consult. 3 dezembro 2015]. Disponível em WWW.<URL:www.globalmetals.com.au.>.

- [42]BOYER, R.; COLLINGS, E.; WELSCH, G. - **Materials properties handbook: titanium alloys**. Materials Park (OH): ASM International, 1998. 1176 p.
- [43]RUDOLPH, H. - Applied Surface Science. **A Journal Devoted to Applied Physics and Chemistry of Surfaces and Interfaces**. 228 (2004) 365-372. [RTI International Metals: Titanium Alloy Guide. [Consult. 15 junho 2016]. Disponível em WWW:<URL<<http://www.rtiintl.com/Titanium/RTITitanium-Alloy-Guide.pdf>>.
- [44]GISPERT, M. - Friction and Wear Mechanisms in Hip Prosthesis: Comparision of Joint Materials. **Wear**. 260: 1–2 (2006) 149–158.
- [45]TILLMANN, W.; MOMENI, S. – Tribological development of TiCN coatings by adjusting the flowing rate of reactive gases. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**. 90 (2016) 45-53.
- [46]MATTHEWS, A. - Surface and Coatings Technology. **An international journal devoted to the science and application of advanced surface treatments for improvement of material properties**. 163 (2003) 1-760.
- [47]KANGARLOU, H.; AGHGONBAD, M. - Deposition-rate dependence of optical properties of titanium nanolayer. **Ukrainian Journal of Physical Optics**. 13:1 (2012) 1-8.
- [48]SOMORJAI, A. - Modern Surface Science and Surface Technologies: An Introduction. University of California: California. **Chemical Reviews**. 96:4 (1996) 1223-1236.
- [49]NIINOMI, M. - Mechanical properties of biomedical titanium alloys. **Materials Science and Engineering: A**. 243 (1998) 231–236.
- [50]HIDNERT, P. - Thermal Expansion of Titanium. **Part of Journal of Research of the National Bureau of Standards**. 30 (1943) 101-102.
- [51]CULLITY, B. - **Elements of X-Ray Diffraction**. 2ª Ed. Reading : Addison-Wesley, 1978. 555 p.
- [52]CALLISTER, Jr; WILLIAM, D. – **Materials Science and Engineering: An Introduction**. 4ª ed. New York: Jonh Wiley, 1997. 852 p.
- [53]PAIXÃO, J. – **Difração de RX**. Coimbra: Universidade de Coimbra. [Consult. 12 maio 2016]. Disponível em WWW.<URL: <http://algor.fis.uc.pt/forum/drx.pdf>>.
- [54]TAREY, R.; RASTOGI, R.; CHOPRA, K. - Characterization of thin films by glancing incidence X-ray diffraction. **The Rigaku Journal**. 4 (1987) 11-15.
- [55]STOUT, K.; BLUNT, L.; DONG, W.; MAINSAH, E.; LUO, N.; MATHIA, T; SULLIVAN, P.; ZAHOUANI, H. - **Development of methods for the characterization of roughness in three dimensions**. 1º ed. Commission of the European Communities. U.K.: The University of Birmingham, 1993. 384 p.

- [56] **Sensofar Metrology** - [Consult. maio 2016]. Disponível em WWW.<URL: <http://www.sensofar.com/metrology/>>.
- [57] OLIVER, W.; PHARR, G. - Measurement of Hardness and Elastic Modulus by Instrumented Indentation: Advances in Understanding and Refinements to Methodology. **Journal Materials Research**. 19 (2004) 3-20.
- [58] **ISO/FDIS 14577-1, Metallic materials** - Instrumented indentation test for hardness and materials parameters - Part 1: Test method, 2015.
- [59] OLIVER, W.; PHARR, G. – An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. **Journal of Materials Research**. 7:6 (1992) 1564-1583.
- [60] GIANNAKOPOULOS, A.- Elastic and viscoelastic indentation of surfaces by pyramid indentors. **Journal of the Mechanics and Physics of Solids**. 54 (2006) 1305–1332.
- [61] **MINOLTA. Precise color communications**. Color Control from Feeling to Instrumentation, Japan, 1994. [Consult. 27 de junho 2016]. Disponível em: WWW.<URL:[http://www.konicaminolta.com/instruments/knowledge/color/pdf/color\\_communication.pdf](http://www.konicaminolta.com/instruments/knowledge/color/pdf/color_communication.pdf)>.
- [62] **9-4fordham: Electro Magnetic Spectrum and light**. [Consult. 2 julho 2016]. Disponível em WWW.<URL: <http://9-4fordham.wikispaces.com/Electro+Magnetic+Spectrum+and+light>>.
- [63] BERNIS, S. - **Billmeyer and Saltzman's principles of color technology**. 3ª ed. New York (NY): John Wiley & Sons, 2000. 242 p.
- [64] **X-rite: A Guide to Understanding Color Communication**, 2007. [Consult. 27 abril 2016] Disponível em WWW.<URL:[https://www.xrite.com/documents/literature/en/l10001\\_understand\\_color\\_en.pdf](https://www.xrite.com/documents/literature/en/l10001_understand_color_en.pdf)>.
- [65] SANCHES, M. - **A reprodução da cor**, 2012. [Consult. 27 abril 2016]. Disponível em WWW.<URL:<http://reproducaodacor.blogspot.pt/2012/09/modelo-cie-lab.html>>.
- [66] **Catálogo KONICAMINOLTA**. [Consult. 27 abril 2016]. Disponível em WWW.<URL:[http://www.konicaminolta.com/instruments/download/catalog/color/pdf/cm2500d\\_catalog\\_eng.pdf](http://www.konicaminolta.com/instruments/download/catalog/color/pdf/cm2500d_catalog_eng.pdf)>.

## **CAPÍTULO 3**

---



### **PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL E MÉTODO DE ANÁLISE**



### 3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTALE MÉTODO DE ANÁLISE

No capítulo 3 são apresentadas as identificações das amostras utilizadas neste trabalho bem como o processo de deposição dos revestimentos Ti/TiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub> nos substratos de aço inox 316 L e as técnicas utilizadas para a sua caracterização. As amostras analisadas neste trabalho têm como base substratos de aço inox 316 L revestidos pelo método de PVD, mais concretamente, evaporação por arco catódico, utilizando os equipamentos disponíveis na PRIREV. Irão ser analisadas dois tipos de amostras, a amostra de TiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub> com menor espessura que apresenta propriedades de cor e brilho ideais, no entanto, apresenta degradação do revestimento quando submetida a lavagens por detergentes. A amostra com revestimento de TiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub> de maior espessura resultou de um teste de produção por parte da empresa onde foi aumentada a espessura do revestimento, no entanto, as propriedades de cor e de brilho não foram as mesmas quando comparadas com a amostra com o revestimento de menor espessura. Na tabela 3 estão apresentadas as descrições gerais dos dois tipos de amostras analisadas.

**Tabela 3:** Descrição das amostras de Ti/TiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>.

Foto da amostra	Amostra	Descrição da amostra
	Ti/TiC <sub>x</sub> N <sub>y</sub> de menor espessura	Revestimento usado na produção diária da PRIREV. Cor acobreada e com brilho. Superfície polida.
	Ti/TiC <sub>x</sub> N <sub>y</sub> de maior espessura	Revestimento de teste com espessura maior depositado na PRIREV. Cor acobreada escura sem brilho. Superfície rugosa.

Para cada amostra, entre o revestimento e o substrato, foi depositada uma camada de Ti (interface) com espessura próxima dos 0,05µm para aumentar a aderência entre o revestimento e o substrato. Todo o processo de lavagem e de deposição utilizado para os talheres, foi exatamente o mesmo utilizado para as amostras analisadas neste trabalho. As amostras antes de serem revestidas são obrigatoriamente submetidos a um processo de lavagem para retirar a sujidade que



possa existir na superfície do revestimento. Esta sujidade pode modificar as características químicas superficiais alterando a energia superficial do substrato, diminuindo a aderência dos filmes nele depositados. Por isso, é imprescindível um processo de limpeza eficaz para eliminar quaisquer vestígios de gordura ou outras impurezas. O processo usado na PRIREV permite a preparação e limpeza automática de peças para revestimento, tendo uma capacidade de 5000 a 25000 peças (variável consoante a dimensão). De uma forma geral, um processo de lavagem está dividido em 5 etapas, nomeadamente:

- Imersão assistida por ultrassons em desengordurante alcalino
- Lavagem com água desmineralizada e ácido diluído
- Imersão assistida por ultrassons em detergente alcalino
- Lavagem com água desmineralizada
- Secagem em estufa (aproximadamente 70 °C)

O processo de lavagem da PRIREV é realizado em tanques automatizados e envolve os seguintes passos:

- Lavagem em 3 tanques, com banho ultrassónico, contendo uma solução constituída por detergentes alcalinos, aquecida a 50 °C durante 360 segundos, que permitem retirar algumas partículas que possam estar agarradas às peças e também retirar quaisquer resíduos ou gordura na superfície das mesmas.

- Lavagem em 3 tanques com água contínua desmineralizada a 40 °C para retirar, de uma forma grosseira, o detergente resultante da etapa anterior.

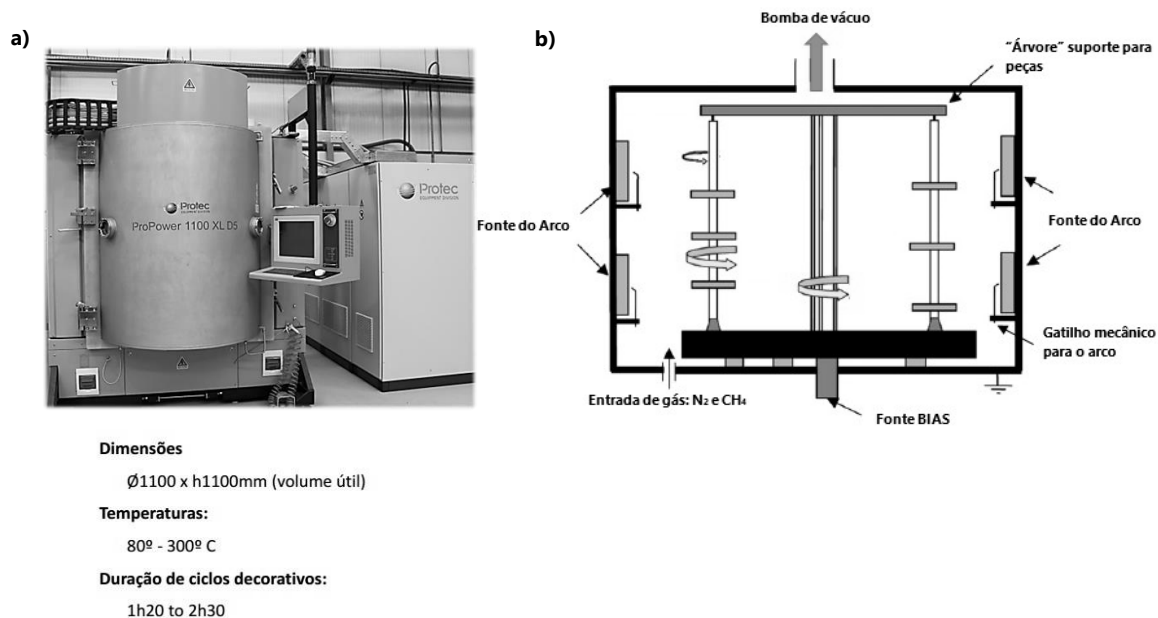
- Lavagem em 2 tanques com água desmineralizada e um ácido com uma concentração muito baixa, a 40 °C durante 3 minutos segundos, para retirar quaisquer vestígios de detergentes, que possam não ter sido retirados nas lavagens com água corrente.

- Secagem em 2 estufas a 70 °C durante 14 minutos, para que as peças fiquem totalmente secas.

As peças, depois de saírem da estufa, passam por um processo de limpeza manual, com um pano de algodão, e são então dispostas em suportes, que são colocados no interior das câmaras dos equipamentos de deposição (ver Fig. 16 b)).

### 3.1. Deposição dos revestimentos Ti/TiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>

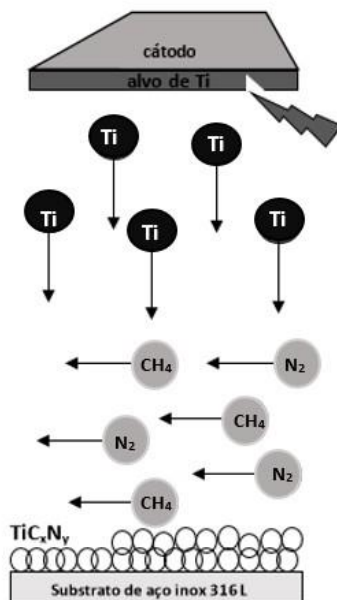
A Fig. 16 apresenta um esquema exemplificativo do processo usado na PRIREV na deposição dos revestimentos Ti/TiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>.



**Fig. 16:** a) Equipamento de PVD <sup>1</sup> e b) interior do equipamento – adaptação feita para o equipamento PROTEC PRO.<sup>2</sup>

O equipamento PROTEC ProPower, usado pela PRIREV para a deposição de revestimentos, está apresentado na Fig. 16 a). A câmara interior onde são colocadas as peças para serem revestidas tem uma capacidade entre as 300 e as 850 peças, dependendo da dimensão de cada peça e funciona com temperaturas desde dos 80 °C aos 300 °C e com uma duração para cada ciclo de 1h20 a 2h30. O equipamento de deposição (Fig. 16 a)) é constituído por uma câmara de vácuo, cátodos, fonte de energia para o cátodo, ânodo (por norma, as paredes da câmara), gerador de tensão para a polarização do substrato (fonte de energia BIAS), sistema de bombeamento de vácuo, resistências, controladores de fluxo, sensores de pressão e temperatura, entre outros. Na Fig. 16 b) está representado o interior da câmara de deposição utilizada para revestir as amostras estudadas neste trabalho. A câmara é constituída por vários cátodos de Ti e respetivos gatilhos do arco catódico nas laterais, entrada de gases (N<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>) na parte inferior, bomba de vácuo no topo da câmara e a árvore, ligada a uma fonte BIAS. As amostras são colocadas numa árvore metálica com movimento giratório independente para que a distribuição do material evaporado seja otimizada e uniforme (Fig. 16 b)). Aquando da montagem das árvores é essencial alinhar de

forma adequada as peças para que não se desenvolva o denominado “efeito sombra” fazendo com que algumas partes das peças fiquem sem revestimento. Na Fig. 17 é possível observar o esquema da aplicação de um revestimento de  $Ti/TiC_xN_y$  pelo processo referido.



**Fig. 17:** Comportamento do material evaporado para revestir as amostras com  $Ti/TiC_xN_y$ .<sup>3</sup>

O processo de deposição de filmes por evaporação por arco catódico no interior do equipamento para deposição, é representado pela Fig. 17. O arco incide no cátodo que contém Ti (alvo de Ti) fazendo com que se evapore e liberte iões de Ti que vão ser transportados até ao substrato. No processo são introduzidos como gases reativos o  $N_2$  e o  $CH_4$  que ao reagir com os iões de Ti, vão fazer com que se deposite  $TiC_xN_y$  numa camada sólida sobre a peça a revestir (aço inox 316 L). A deposição do revestimento tem início nos cátodos, que neste caso são de titânio com 99,999% de pureza, através da evaporação provocada por arco elétrico na superfície dos cátodos. No caso do revestimento de  $Ti/TiC_xN_y$  de menor espessura apenas foram utilizados cinco cátodos de titânio, enquanto, no caso do revestimento  $Ti/TiC_xN_y$  de maior espessura o número de cátodos foi de dez. Quando os substratos são colocados no interior da câmara, são sujeitos a uma limpeza por bombardeamento iónico (“etching”) onde é aplicado um potencial negativo. Devido à diferença de potencial, o gás de trabalho (Árgon- $Ar^+$ ) enviado para dentro da câmara ficará ionizado embatendo na superfície da amostra, removendo alguma quantidade de material/sujidade, ficando a superfície totalmente limpa. Esta limpeza ajuda a eliminar, da

superfície das amostras, as impurezas que não tenham sido removidas nas limpezas anteriores e provoca o aparecimento de micro defeitos. Os micro defeitos favorecem o crescimento dos revestimentos. Após esta primeira etapa, no interior da câmara, segue-se o revestimento das amostras com os filmes de  $Ti/TiC_xN_y$ . Os parâmetros usados na deposição (temperatura, tempo, pressão, ...etc.) foram definidos pela PRIREV por tentativa e erro até conseguirem obter revestimentos  $Ti/TiC_xN_y$  com as características pretendidas. A deposição pode ser dividida em três subfases onde as duas primeiras dizem respeito a garantir a adesão do material (deposição da camada de Ti a uma temperatura inferior a 300 °C) e a última apenas à deposição do revestimento de  $TiC_xN_y$ . Para os revestimentos  $Ti/TiC_xN_y$ , o processo de deposição tem a duração de aproximadamente 2h, atingindo um patamar máximo de temperatura de 210 °C. Na etapa que antecede a deposição é feito uma limpeza com  $Ar^+$  a uma temperatura de 260 °C durante 30 minutos. Após cada processo de revestimento das peças a câmara é submetida a uma limpeza rápida para que o equipamento esteja operacional no menor tempo possível. É utilizado ar comprimido em toda a câmara de forma a garantir que fica limpa e é, também, usado um sistema de aspiração manual para retirar todas as partículas que possam estar em sítios de difícil acesso.

O processo de PVD não garante apenas que os substratos sejam revestidos, toda a câmara e suportes utilizados acabam por receber involuntariamente, em menores quantidades, o material de revestimento. Assim, cada ciclo de revestimento vai influenciar o processo de deposição seguinte e, ao fim de vários ciclos, o que pode comprometer a qualidade dos revestimentos. Deste modo, a câmara de deposição pode ter de ser submetida à decapagem por jato abrasivo, com esferas de aço, limpando toda as paredes.<sup>4</sup> Na tabela 4 estão apresentados os principais parâmetros de deposição, da PRIREV, usados nos revestimentos das amostras. Seria importante perceber de que forma, ao longo das fases do processo de revestimento, variam os valores de temperaturas, pressões, BIAS, quantidades de gases, ..., etc, permitindo um melhor acompanhamento da formação do filme de  $Ti/TiC_xN_y$ .

**Tabela 4:** Parâmetros de deposição dos revestimentos Ti/TiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>.

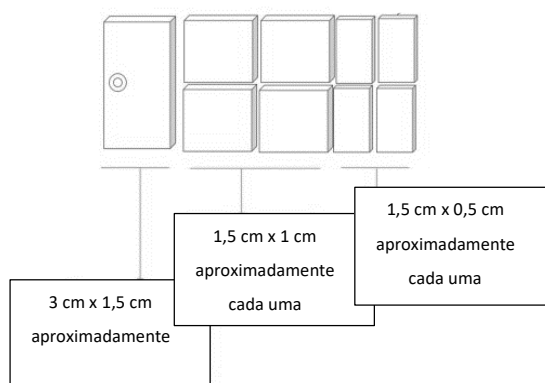
		Revestimentos Ti/TiC <sub>x</sub> N <sub>y</sub>	
	Parâmetros	Ti/TiC <sub>x</sub> N <sub>y</sub>	Ti/TiC <sub>x</sub> N <sub>y</sub>
		(menor espessura)	(maior espessura)
Aquecimento	Tempo	30s	30s
	Temperatura	260 °C	260 °C
Durante a deposição	Temperatura final	210 °C	210 °C
	Tempo de deposição	92,6 min	123,3 min
	BIAS	40 V	40 V
	Intensidade de corrente dos cátodos	70 A	60 A
Gás e pressão	Pressão	7,5 x 10 <sup>-3</sup> mbar	8,8 x 10 <sup>-3</sup> mbar
	N <sub>2</sub>	288 cm <sup>3</sup> /min	391 cm <sup>3</sup> /min
	CH <sub>4</sub>	71 cm <sup>3</sup> /min	103 cm <sup>3</sup> /min

A tabela 4 apresenta os valores dos parâmetros (tempo, temperatura, BIAS, intensidade de corrente no cátodos, pressão e quantidade de gás) escolhidos aleatoriamente de um dos vários ciclos de deposição, para os revestimentos Ti/TiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub> usados pela PRIREV. Durante a fase inicial do processo, é feito um aquecimento da câmara, durante 30s, até uma temperatura máxima de 260 °C. A temperatura final diz respeito ao último patamar de temperatura máxima, de um dos ciclos, usada durante a deposição dos dois revestimentos. O tempo total de deposição, desde o momento em que se inicia o aquecimento até ao final do último ciclo de deposição, varia de 92.6 min (TiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub> menor espessura) até 123,3 min (TiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub> maior espessura). A utilização da tensão de Bias permite modificar alguns parâmetros de deposição como taxa de deposição, esta por sua vez poderá alterar algumas propriedades físicas dos revestimentos, como por exemplo, estrutura cristalina. Tensão BIAS consiste em polarizar o substrato com um potencial positivo ou negativo em relação à câmara de deposição. A entrada, em volume por minuto, dos dois gases usados neste trabalho (N<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>) é feita a uma determinada pressão (mbar) que varia, também, para os dois revestimentos. É possível notar pela análise da tabela 4, que existem pequenas variações nos valores dos parâmetros para os dois revestimentos Ti/TiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>. O aumento da espessura levou a

que alguns parâmetros, nomeadamente, o tempo de deposição, intensidade dos cátodos, a pressão e as quantidades de gases, fossem alterados. Estas alterações foram feitas após várias tentativas por parte da PRIREV até conseguir uma aproximação semelhante à cor do revestimento Ti/TiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub> de menor espessura.

### 3.2. Corte e limpeza das amostras revestidas

Após o revestimento das amostras, foram cortadas por eletroerosão a fio de latão (equipamento ONA AX4 – empresa PRIFER e equipamento Sodick AQ 300L na Palbit). Este método foi escolhido por forma a evitar danos nos revestimentos e nas peças. As amostras foram cortadas conforme as dimensões apresentadas na Fig. 18:



**Fig. 18:** Corte das amostras por eletroerosão por fio de latão.

As dimensões das amostras foram escolhidas de acordo com a dimensão da chapa e os limites do equipamento usado. Foram cortadas em 9 pedaços, com valores de largura de 1,5 cm, 1 cm e 0,5 cm e valores de comprimento de 3 cm e 1,5 cm, conforme está apresentado na Fig. 18. Estes valores são aproximados uma vez que, as duas chapas tinham dimensões diferentes (variação de 0,5 cm). Tanto com a lupa eletrónica como com o microscópio ótico, foi possível observar partículas de latão nas laterais das amostras onde o fio de corte de latão passou. As amostras foram lavadas com acetona num banho ultrassónico tendo como objetivo limpar qualquer tipo de sujidade e possíveis partículas soltas durante o corte.

### 3.3. Teste de lavagem com detergente das amostras revestidas

A todos os talheres revestidos na PRIREV, são feitos testes de lavagens para controlo da qualidade, com objetivo avaliar a resistência ao desgaste dos revestimentos. É usada uma máquina

de lavar apropriada, idêntica a uma máquina doméstica, com o detergente “Finish Wall in One Max”. Para reproduzir os testes feitos pela PRIREV, uma vez que não foi possível utilizar o equipamento de lavagem na empresa, o teste de lavagem foi adaptado para laboratório, onde foram estabelecidas as etapas mais próximas possíveis do caso real de funcionamento de uma máquina de lavar loiça doméstica. As temperaturas escolhidas para este tipo de teste foi considerando as temperaturas de lavagem de uma máquina de lavar loiça doméstica, tanto na lavagem com detergente como da lavagem final apenas com água. As pastilhas de detergente foram diluídas em água aquecida em placas de aquecimento com agitação magnética (modelo NUOVA II Stir Plate e AGIMATIC-E), onde a temperatura foi mantida a 70 °C e controlada por um termómetro. Após a suspensão atingir os 70 °C, as amostras foram colocadas no seu interior com a ajuda de um fio de nylon de forma a ficarem suspensas. As amostras foram observadas e o teste foi interrompido quando se verificou alteração da superfície do revestimento. O teste de lavagem foi terminado passado 54 minutos para a amostra revestida por Ti/TiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub> de menor espessura e 3 horas para a amostra revestida por Ti/TiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub> de maior espessura. Após as amostras serem retiradas da suspensão, foram lavadas com água, num copo com um agitador magnético para retirar o detergente, a 80 °C.

### **3.4. Caracterização das amostras revestidas**

As amostras foram caracterizadas recorrendo a diferentes técnicas experimentais. A tabela 5 indica, de forma sumária, quais os métodos utilizados e as respetivas propriedades

**Tabela 5:** Técnicas experimentais e respetivas informações recolhidas.

<b>Técnicas de análises</b>	<b>Informações recolhidas</b>
SEM/EDS	Microestrutura e espessura
DRX “bulk”/DRX de baixo ângulo	Fases cristalinas
Perfilometria ótica 3D	Rugosidade
Nanoindentação	Dureza
Espetrofotometria ótica	Cor e brilho
“Calotest”	Espessura

A técnica de SEM/EDS pode dar-nos informações, não possíveis de observar a olho nu, acerca das características topográficas, microestruturais, permitindo também recolher mapas de composição da superfície das amostras e medir diretamente os valores de espessura dos

revestimentos através da zona de fratura das amostras, enquanto que o EDS permite uma análise semi-quantitativa dos elementos químicos presentes. A estrutura cristalina das amostras é identificada recorrendo à técnica de DRX. A perfilometria ótica 3D permite dar informação sobre a rugosidade da superfície das amostras e os valores dos parâmetros de rugosidade. Os valores de dureza dos revestimentos foram calculados por nanoindentação. A espectrofotometria ótica permite avaliar as propriedades de cor e brilho da superfície das amostras. A técnica de “calostest” apenas foi considerada neste trabalho na tentativa de comparar os valores das espessuras obtidos por SEM. Esta técnica apenas foi considerada para a amostra com revestimento Ti/TiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub> de maior espessura.

### **3.4.1. SEM/EDS**

Na análise das amostras em estudo foram usados os microscópios de modelos Hitachi S4100 e HR-FESEM Hitachi SU-70 equipados com sistema de modelo QUANTAX 400. O uso do microscópio HR-FESEM Hitachi SU-70 teve como principal objetivo o mapeamento por cores das secções de fratura das amostras. As amostras, de dimensões aproximadas às apresentadas na Fig. 18, foram colocadas num porta-amostras de alumínio, próprio para SEM, fixadas com cola/pasta de carbono. Após fixar-se as amostras, depositou-se carbono na sua superfície, usando um evaporador de carbono (Emitech K950 X). Esta deposição de carbono torna a superfície má condutora das amostras numa superfície condutora. No caso das amostras estudadas, seria mais vantajoso usar uma deposição com a liga ouro-paládio (Au-Pd), no entanto, devido ao não funcionamento do equipamento e ao facto de não ser possível ter mais amostras, a deposição teve que ser feita recorrendo a carbono.

### **3.4.2. DRX**

As fases cristalinas presentes nos revestimentos Ti/TiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub> foram identificadas por DRX no equipamento PHILIPS modelo X'PERT PRO existente do DEMaC da UA. As identificações das fases cristalinas presentes nas amostras, foram feitas com base nas consultas das fichas padrão do “Joint Committee on Powder Diffraction Standards”. A configuração mais comum é denominada por configuração “bulk” (também denominado por  $\theta$ -2 $\theta$ ) onde se faz a análise de amostras na totalidade da sua espessura. As especificações técnicas do difratómetro e os parâmetros de varredura utilizados estão descritos abaixo:

- Radiação: Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$ );



- Voltagem de tubo: 45 k;
- Corrente: 40 mA;
- Modo de varredura (“scan mode”): contínuo;
- Espaçamento (“step size”): 0,03°;
- Tempo de varredura por ponto (“time step”): 96 segundos;
- Ângulo inicial ( $2\theta$ ): 5°;
- Ângulo final ( $2\theta$ ): 144,97°;

### **3.4.3. DRX de baixo ângulo**

O principal objetivo deste tipo de análise é identificar as fases cristalinas dos revestimentos com uma contribuição do substrato nula. A técnica convencional de DRX não é adequada para as análises de revestimentos, uma vez que, o feixe de raios-X atravessa toda a espessura da amostra. Assim sendo, é necessário recorrer a uma técnica um pouco diferente que permite escolher o ângulo de incidência dos raios-X consoante a espessura que se pretende. Os revestimentos foram analisados no DEMaC da UA num equipamento mais recente, apropriado para medições de revestimentos utilizando ângulos baixos, PHILIPS modelo X'PERT PRO. A escolha do ângulo foi baseada na literatura, escolhendo um ou mais ângulos consoante a penetração do feixe de raios-X, isto porque, a variação do ângulo de incidência dos raios-X altera de uma forma significativa a profundidade da penetração do feixe, onde o ângulo de incidência será diretamente proporcional à penetração desse mesmo feixe. Logo, as espessuras dos revestimentos das amostras analisadas, segundo as especificações técnicas da empresa, não ultrapassavam os 3  $\mu\text{m}$  e, portanto, segundo a literatura consultada, para uma profundidade de análise de 0,25  $\mu\text{m}$  utiliza-se um ângulo rasante de 0,5° e para uma profundidade de análise de 3,0  $\mu\text{m}$  utiliza-se um ângulo rasante de 6°. <sup>5</sup> As especificações técnicas do difratómetro e os parâmetros de varredura utilizados estão descritos abaixo:

- Radiação: Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$ );
- Voltagem de tubo: 45 kV;
- Corrente: 40 mA;
- Modo de varredura (“scan mode”): contínuo;

- Espaçamento (“step size”): 0,03°;
- Tempo de varredura por ponto (“time step”): 15 segundos;
- Ângulo inicial ( $2\theta$ ): 5°;
- Ângulo final ( $2\theta$ ): 144,97°;

Para as análises por DRX de baixo ângulo foram escolhidos, para todas as amostras, ângulos de 0,5°, 1° e 5° e ângulos de varrimento  $2\theta$ : 5°-145°. Após a primeira análise aos resultados dos difratogramas de DRX, numa tentativa de eliminar a interferência do substrato, optou-se por fazer uma análise DRX de baixo ângulo, com o valor de 0,2°. Um outro objetivo do uso de um ângulo muito baixo, é tentar aproximar o feixe de raios-X à superfície livre do revestimento, permitindo uma melhor análise nas propriedades de cor e brilho. Neste presente trabalho, foi dada a especial atenção ao crescimento e orientação preferencial dos grãos cristalinos do revestimento (que fica responsável pela textura do próprio revestimento). As posições dos picos identificados nas amostras analisadas foram comparadas com os dados de referência existentes nas fichas padrão do JCPDS. Com base nesta comparação é possível fazer-se uma análise qualitativa, identificando as fases cristalinas existentes nos revestimentos.

#### **3.4.4. Perfilometria ótica 3D**

Para medir a rugosidade das amostras, utilizou-se a técnica de perfilometria ótica com recurso a um perfilómetro confocal (S neox Non-contact 3D optical profiler, Sensofar-Tech, SL.) existente no DEMaC da UA, com objetivo de avaliar as características de cor e brilho da superfície das amostras. A técnica utilizada na análise das amostras para este trabalho foi a microscopia de varrimento a laser confocal, que é um sistema de deteção de foco que permite medir, através de um foco de luz, a rugosidade da superfície das amostras a três dimensões sem contacto com a amostra. Torna-se, assim, um teste não destrutivo. Foram adquiridas imagens com ampliações de 10x (em modo interferométrico) e 100x (em modo confocal). Como as amostras não são perfeitamente planas e, portanto, os valores da rugosidade são afetados foi necessário “planarizar” a superfície para se obter os valores pretendidos. Entenda-se por modo confocal, a técnica que permite observar, com elevada resolução, superfícies com elevado grau de rugosidade.<sup>6</sup> Para estas análises, foram usados em cada aquisição de imagem um filtro plane para remover um plano às superfícies dos revestimentos fazendo com que estas fiquem o mais planas possíveis. Para as amostras com alguma curvatura, foi usado um filtro “polynomial” de grau 5 para retirar essa curvatura. Na análise da rugosidade são usados vários parâmetros para caracterizar

a topografia da superfície, nomeadamente, o mais utilizado para controle de qualidade em geral, a rugosidade média ( $S_a$ ). Para além da  $S_a$ , foram utilizados os parâmetros,  $S_v$  a profundidade máxima de vale,  $S_p$  a altura máxima de pico e  $S_{sk}$  “skewness” o grau de simetria dos desvios de uma superfície em relação a um plano médio. O parâmetro  $S_{sk}$  é igual a zero para superfícies gaussianas, pois estas possuem uma distribuição de alturas simétrica. Para curvas assimétricas, o  $S_{sk}$  é negativo se a distribuição de alturas estiver concentrada próximo ao plano médio e positivo se estiver concentrada a uma maior distância em relação ao plano médio, ou seja, quando o  $S_{sk}$  apresenta valores negativos predominam os vales na superfície do revestimento, no caso dos valores serem positivos, por oposição, predominam os picos como é o caso dos resultados obtidos para as duas amostras analisadas neste trabalho.<sup>6,7</sup> Nas análises das imagens 3D das rugosidades, os picos e vales contidos nas superfícies das amostras podem ser representados por cores: vermelho, amarelo e laranja representam as elevações (picos provocados pela rugosidade), o verde e o azul claro representam as regiões intermediárias, enquanto que, o azul escuro e o preto representam os vales (zonas mais profundas).<sup>7,8</sup> A existência de irregularidades nas superfícies das amostras, tais como a existência de crateras e partículas resultantes da preparação da superfície podem ter uma influência significativa nos valores assumidos por diversos parâmetros de rugosidade.

### **3.4.5. Nanoindentação**

A dureza dos revestimentos  $Ti/TiC_xN_y$  analisados neste trabalho, tem a importância de manter os revestimentos inalterados perante solicitações de desgaste, para o caso dos talheres analisados neste trabalho. No ensaio de nanoindentação foi utilizado o equipamento com o modelo NHT (Nanoindentation Tester) localizado no TEMA (Centro de Tecnologia Mecânica e Automação) da UA. Este equipamento permite um processo praticamente automático e a aplicação de cargas baixas. Essas cargas vão permitir observar o comportamento das zonas mais superficiais do revestimento, onde o substrato não terá influência. No caso deste trabalho o objetivo foi a obtenção dos valores de dureza dos dois revestimentos  $Ti/TiC_xN_y$ . O teste de nanoindentação é uma técnica quantitativa de medidas de durezas e consiste em forçar um indentador contra a superfície de um material a ser testado. O teste começa após a determinação do valor de carga. Inicialmente, o indentador entra em contato com a amostra com um valor de carga mínimo. Logo após o contato, a carga sofre aumentos variam de acordo com o tempo. O ciclo de carregamento é finalizado ao alcançar o valor de carga fixado, dando início ao ciclo de descarregamento. Nesta parte do ciclo, o indentador começa a diminuir o contato com o material,

diminuindo de carga até atingir o valor um mínimo. O teste é então finalizado, retirando-se completamente o indentador da amostra. O valor de dureza pode ser estimado continuamente durante o ciclo de carga por meio de sensores que controlam a profundidade de indentação e a carga aplicada a cada instante. Assim, baseado na geometria conhecida do indentador e nos valores de profundidade e carga, é estimada, então, a penetração causada no material e, conseqüentemente, o seu valor de dureza instantâneo. O parâmetro de dureza a ser adotado irá ser a dureza Martens (HM). A dureza de Martens pode ser definida como a razão entre a carga de aplicação,  $F$ , e a área da superfície do indentador em contato com a superfície da amostra,  $A_s(h)$ , o “ponto zero” de penetração (momento em que o indentador toca a superfície da amostra). O penetrador usado nestes ensaios foi o “Berkovich” e a profundidade de penetração,  $h$ , será retirada da curva de carregamento. A Eq. 7 representa o cálculo da dureza de Martens expressa em  $N/mm^2$  (ou seja, MPa).<sup>9</sup>

$$HM = \frac{F}{A_s(h)} = \frac{F}{26,44 h^2} \quad \text{Eq. 7}$$

Na tabela 6 estão registados os parâmetros utilizados nos ensaios de nanoindentação das amostras revestidas por  $Ti/TiC_xN_y$ .

**Tabela 6:** Parâmetros utilizados no ensaio de nanoindentação.

Indentador	Berkovich
<b>Raio de aresta do indentador</b>	120 nm
<b>Calibração</b>	TTX-NHT nanoindentador (CSM Instruments)
<b>Carregamento</b>	Multiciclo com taxa de aquisição de 10 Hz
<b>Carga</b>	20 mN
<b>Velocidade</b>	2000 nm/min
<b>Pausa entre cargas</b>	10s
<b>Número de medidas</b>	11
<b>Tempo e taxa de carregamento até à carga máxima</b>	12s
<b>Tempo de manutenção à carga máxima</b>	20s

Cada amostra teve um ciclo de indentação de 11, isto é, o número de vezes em que o indentador esteve em contacto com a superfície livre do revestimento. Para além dos valores de dureza dos revestimentos, a nanoindentação também permite recolher os valores do módulo de Young ou módulo de elasticidade. Durante o ensaio, o indentador penetra no material, ocorrendo

deformações elásticas (recuperação reversível) e plásticas (recuperação irreversível), resultando na formação de marca conforme a forma do indentador. Na descarga (remoção do indentador), somente a porção elástica é restabelecida. Assim, o módulo de Young, pode ser calculado uma vez que, durante o ciclo de descarga, a deformação estará diretamente relacionada à recuperação elástica do material. A módulo de Young é importante, pois permite medir a capacidade do material deformar-se quando sofre uma pressão e, posteriormente, retornar à forma original, quando a pressão for removida.

#### **3.4.6. Espectrofotometria ótica**

Neste trabalho as caracterizações da cor e do brilho das amostras foram analisadas com recurso a um espectrofotómetro MINOLTA CM-2600d, existente no laboratório de qualidade da PRIREV. Este equipamento utiliza uma iluminação difusa com um ângulo de visualização de 8°. O espectrofotómetro está equipado com uma esfera integrada de diâmetro 52 mm e três lâmpadas pulsadas de xénon conforme é esquematizado pela Fig. 15. Sobre a superfície da amostra é incidido um feixe de luz com diferentes comprimentos de onda dentro do intervalo de luz visível (400 e 720 nm) e regista a refletância (luz refletida pela superfície do revestimento) para cada comprimento de onda.

#### **3.4.7. “Calotest”**

A medição das espessuras para o controlo de qualidade pela PRIREV é feita usando um equipamento de “calotest” de modelo CSM instruments. Este equipamento é constituído por um suporte de amostras, um eixo movido por um motor com velocidade de rotação e tempo reguláveis e uma esfera de aço. A velocidade de rotação da esfera abrasiva e tempo de abrasão foram iguais para todas as amostras e foram escolhidos por tentativa erro. A esfera de aço inox, com diâmetro de 9,9 mm, é envolvida com uma solução abrasiva de diamante e colocada a rodar com uma velocidade controlada por um período de minutos, sem qualquer tipo de força aplicada. A rotação da esfera sobre a amostra vai desgastar o revestimento até deixar o substrato visível, formando uma espécie de cratera. A medição da espessura do revestimento é feita com base num cálculo matemático conforme é mostrado pela Eq. 8 da Fig. 19. As imagens das calotes foram recolhidas, no laboratório de microscopia do DEMAC, pela lupa ótica (modelo LEICA). Os resultados da abrasão provocada pela esfera de aço inox são formados por dois círculos concêntricos onde, a partir deles, são calculados os valores das espessuras dos revestimentos conforme as medições apresentadas na Fig. 19 pela Eq. 8. O cálculo do valor de espessura foi feito

de forma automática num programa apropriado em “excel” existente no laboratório de qualidade da PRIREV.

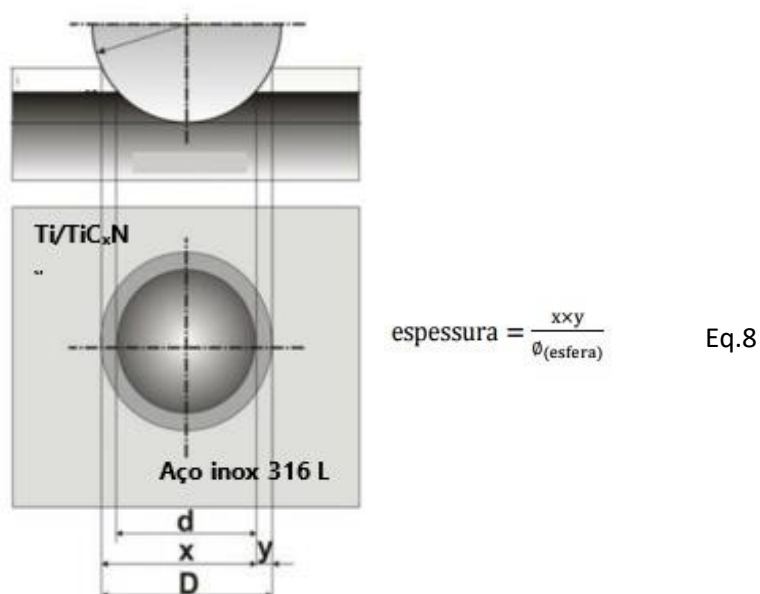


Fig. 19. Calote formada por "calotest".

A calote formada (Fig. 19) é constituída por duas zonas onde a primeira (D) diz respeito ao diâmetro da calote do revestimento e a segunda zona (d) a calote pertencente à interface de Ti. Para calcular o valor da espessura pela Eq. 8 é preciso medir, recorrendo à lupa eletrónica, o valor de y, que corresponde à zona delimitada pela cratera maior e a menor, e o valor de x que corresponde à distância do diâmetro da cratera menor mais a distância delimitada pela calote maior e a menor, conforme pode ser observado pela Fig. 19. Após a medição destes valores, é feito um cálculo conforme apresentado na Eq. 8, onde se multiplica os valores de x por y e dividir pela espessura da esfera de aço. Após a recolha dos valores de x e y, o cálculo da espessura foi feito recorrendo a uma folha de “excel” usada no controlo de qualidade da PRIREV.

## **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- [1] PRIREV. [Consult. 26 fevereiro de 2016]. Disponível em WWW.<URL: <http://www.prirev.com>>.
- [2] LOMELLO, F.; SANCHETTE, F.; SCHUSTER, F.; TABARANT, M.; BILLARD, A. - Influence of bias voltage on properties of AlCrN coatings prepared by cathodic arc deposition. **Surface and Coatings Technology**. 277 (2013) 77-81.
- [3] ANDERS, A. - **Cathodic Arcs: From Fractal Spots to Energetic Condensation**. 1ª ed. New York: Springer-Verlag, 2008. 544 p.
- [4] BOXMAN, R.; MARTIN, P.; SANDERS, D. - **Handbook of vacuum arc science and technology**, Fundamentals and applications. Nova Jersey: Noyes Publications, 1996. 283 p.
- [5] LIMA, S. – **Desenvolvimento de um sistema de nitretação a plasma e investigação da influência da temperatura e composição da atmosfera na nitretação da liga Ti-6Al-4V**. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2009. Tese de Mestrado.
- [6] **Sensofar Metrology**. [Consult. maio 2016]. Disponível em WWW.<URL: <http://www.sensofar.com/metrology/>>.
- [7] OLIVEIRA, S.; SEGUNDO A.; BOSCO, A; GARCIA, V.; MAGALHÃES, D.; PESSOA, R. - Características tridimensionais da topografia superficial de “abutments” de titânio. **Innovations Implant Journal: biomaterials and esthetics**. 1:1 (2006) 8-13.
- [8] GADELMAWLA, E.; KOURA, M.; MAKSOUD, T.; ELEWA, I.; SOLIMAN, H. - Roughness Parameters. **Journal of Materials Processing Technology**. 123 (2002) 133-145.
- [9] **ISO/FDIS 14577-1, Metallic materials** - Instrumented indentation test for hardness and materials parameters - Part 1: Test method, 2015.
- [10] MAINET, F.; PONCE, L.; ABEL, F.; TIJERINA, E. - Nanohardness and Residual Stress in TiN Coatings. **Materials**. 4:12 (2011) 929-940.

## **CAPÍTULO 4**

---

### **ANÁLISE E DISCUSSÃO DE RESULTADOS**





#### 4.1. Análise morfológica e estrutural dos revestimentos Ti/TiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>

A técnica de SEM/EDS permitiu avaliar de que forma o revestimento cresceu a partir do substrato em que foi depositado, qual a microestrutura da superfície do revestimento, a orientação e a dimensão dos grãos cristalinos, eventual presença de defeitos e, recorrendo ao EDS, a análise semi-quantitativa dos elementos químicos da superfície das amostras. As análises por EDS foram feitas a todas as amostras, no entanto, apenas foram apresentados alguns espectros e respetivas tabelas de quantificação, que mostraram ser relevantes para a análise dos resultados. Com intenção de medir as espessuras das amostras analisadas, tentou-se fraturar essas mesmas amostras o que não foi possível, para além do substrato de aço inox 316 L. Assim sendo, a fratura foi feita em amostras com revestimentos Ti/TiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub> depositados em substratos de silício. A medição das espessuras dos revestimentos por SEM, permitiu completar a informação recolhida por “calotest” onde apenas foi possível recolher o valor da espessura para a amostra com o revestimento de Ti/TiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub> de maior espessura. A perfilometria ótica 3D permitiu fazer um estudo topográfico da superfície dos revestimentos Ti/TiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub> e recolher os respetivos parâmetros de rugosidade. Esta técnica foi usada com objetivo de complementar as informações, recolhidas por SEM, das superfícies dos revestimentos. As identificações das composições e estruturas cristalinas dos revestimentos Ti/TiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub> foram feitas por DRX “bulk” e de baixo ângulo. As durezas dos revestimentos Ti/TiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub> foram medidas por nanoindentação e os valores dos parâmetros de cor e de brilho foram recolhidos por espectroscopia ótica.

##### 4.1.1. Análise estrutural do substrato de aço inox 316 L

Com objetivo de reproduzir os talheres de aço inox 316 L usados pela PRIREV, foram analisadas chapas de teste, também de aço inox 316 L. Para confirmar que o aço inox das chapas de teste apresentavam a mesma composição que os talheres, foram feitas análises por SEM/EDS e por DRX. Os difratogramas da Fig. 20 permitem comparar as fases cristalinas presentes na amostra de aço inox 316 L consoante a espessura atingida pela técnica de DRX de baixo ângulo.

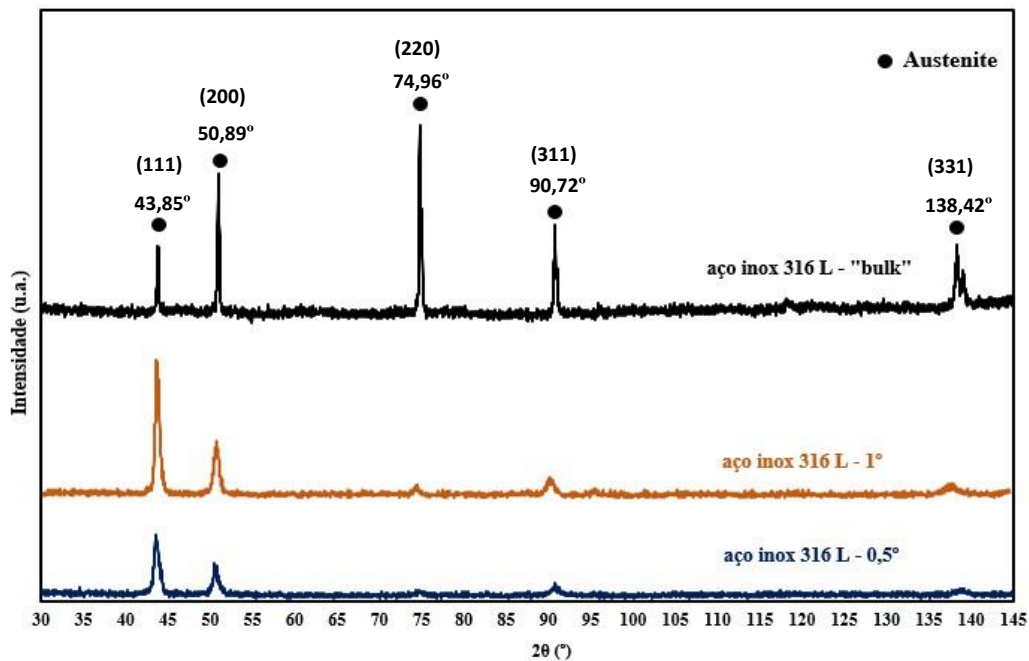
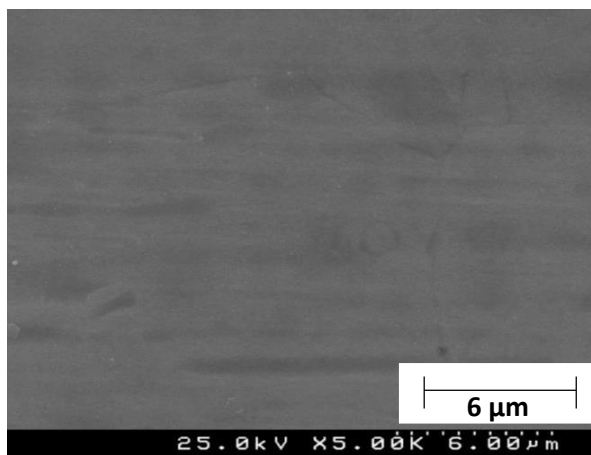


Fig. 20: DRX da amostra de aço inox 316 L.

O uso da técnica de DRX de baixo ângulo teve como objetivo entender de que forma a estrutura cristalina do aço inox 316 L poderia estar modificada consoante a espessura, isto porque, como foi referido no capítulo 2, como se trata de um aço submetido à laminagem, a estrutura cristalina poderá ficar alterada ao longo da espessura da chapa metálica. Do processo de laminagem resultam grãos cristalinos deformados e alongados fazendo com que, por DRX de baixo ângulo, consoante a espessura da amostra, fossem detetados picos de diferentes intensidades. Os resultados obtidos por DRX estão apresentados na Fig. 20, onde se observa a presença da fase austenite (Cr-Fe-Ni) (CFC) em todos os difratogramas, que normalmente existe em aços deste tipo conforme são apresentados pela literatura e confirmados pela ficha JCPDS (#04-019-2390) (Anexo A1).<sup>1,2</sup> Quando o ângulo da incidência do feixe de raio-X é feito a 1° e a 0,5°, atingindo uma zona relativamente próxima da superfície do revestimento, para valores de  $2\theta$  de 43,85° o pico apresenta uma intensidade maior quando comparada aos outros picos do mesmo difratograma. No entanto, para o caso em que a análise é feita em "bulk", o pico de maior intensidade tem o valor de  $2\theta$  de 50,89° pertencente ao plano (200). Com isto, é possível verificar que ao longo da espessura da chapa de inox 316 L usada neste trabalho, a orientação preferencial dos cristais é alterada na espessura da amostra devido ao processo de laminação a que as chapas foram sujeitas.<sup>1-3</sup>

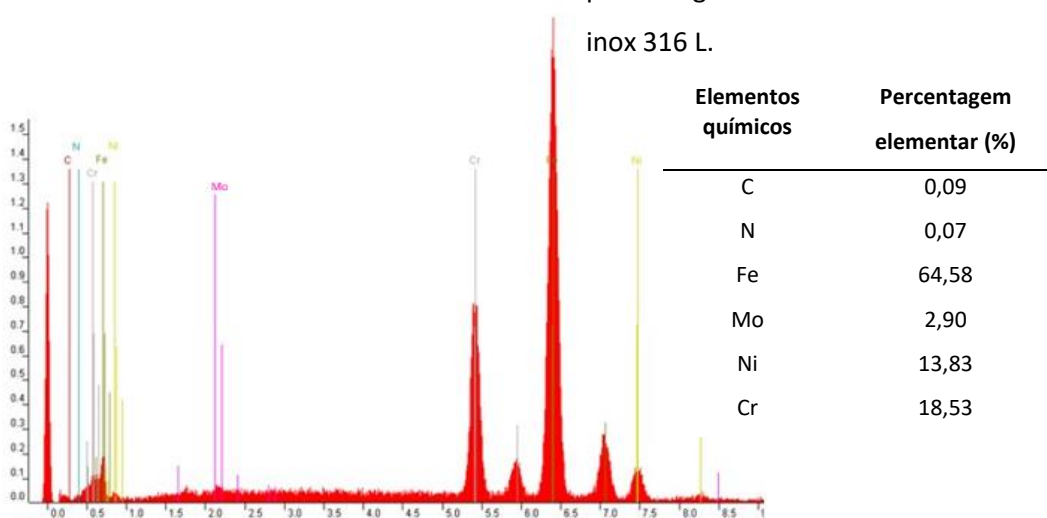
O aspeto da superfície das chapas de aço inox 316 L foi analisada por SEM com objetivo de verificar a existência de defeitos ou fissuras. A micrografia da amostra de aço inox 316 L recolhida por SEM é apresentada na Fig. 21



**Fig. 21:** Micrografia de SEM do substrato de aço inox 316 L

A superfície da chapa de aço inox 316 L apresentada na micrografia da Fig. 21, aparenta ter um aspeto homogéneo e sem defeitos em toda a superfície analisada. A existência de defeitos, para além de serem visíveis nas superfícies dos revestimentos devido ao uso da técnica de PVD, iriam afetar a aderência dos revestimentos. O EDS e a respetiva tabela de quantificação dos elementos existentes nas amostras de aço inox 316 L estão apresentadas na Fig. 22 e tabela 7, respetivamente.

**Tabela 7:** Elementos químicos e respetivas percentagens elementares do substrato de aço inox 316 L.



**Fig. 22:** EDS do substrato de aço inox 316 L.

A análise por EDS do aço inox 316 L foi feita para garantir que o aço inox 316 L usado neste trabalho era o 316 L para na análise de DRX que se segue, ser possível identificar com maiores certezas os picos pertencentes às fases cristalinas de um aço deste tipo. Os elementos químicos registados na tabela 7 estão de acordo com os elementos existentes num aço inox 316 L conforme apresentado na tabela 1. Contudo, os valores das percentagens elementares não são exatamente os mesmos, o que é de esperar, uma vez que, a medição destes valores é feita num determinado ponto/área.

#### 4.1.2. Análise estrutural dos revestimentos $Ti/TiC_xN_y$

As amostras de aço inox 316 L revestidas por  $Ti/TiC_xN_y$  foram analisadas por DRX. A Fig. 23 apresenta os DRX “bulk” das amostras com revestimentos  $Ti/TiC_xN_y$  depositados em substratos de aço inox 316 L.

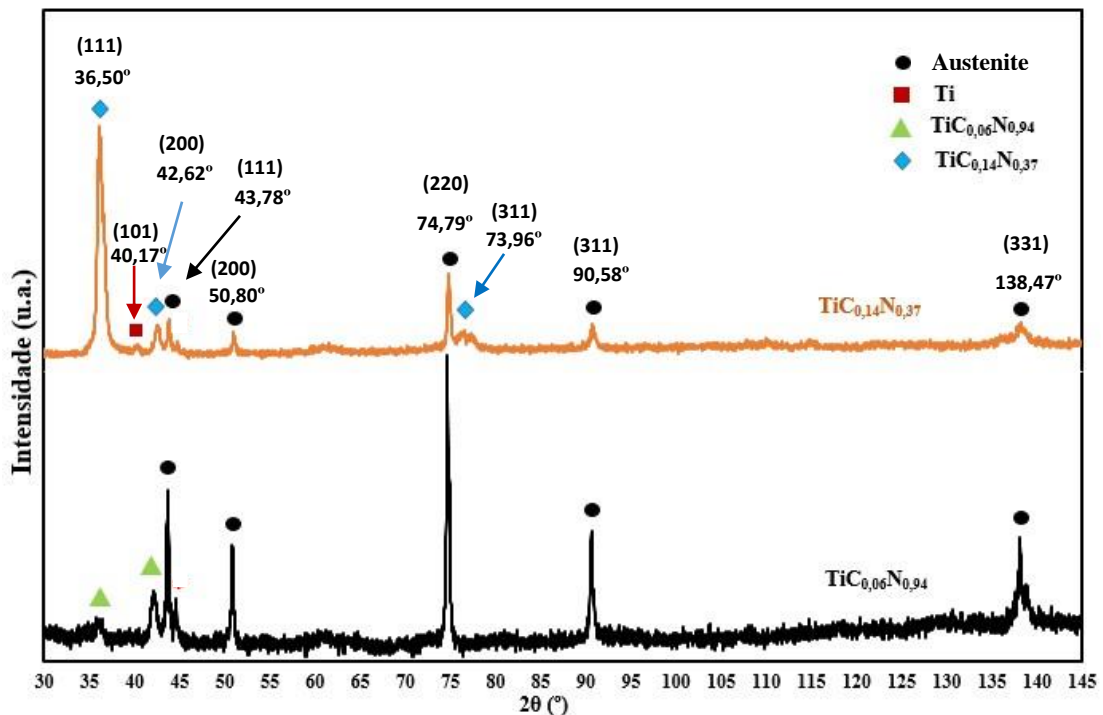


Fig. 23: DRX das amostras revestidas por  $Ti/TiC_{0,06}N_{0,94}$  e de  $Ti/TiC_{0,14}N_{0,37}$ .

No revestimento das amostras analisadas por DRX, “bulk”, estão presentes as fases cristalinas  $Ti/TiC_{0,06}N_{0,94}$  (amostra com revestimento de menor espessura) e de  $Ti/TiC_{0,14}N_{0,37}$  (amostra com revestimento de maior espessura) e o Ti que faz parte da interface depositada entre o substrato e o revestimento. Para identificar as fases cristalinas presentes nos difratogramas da Fig. 23, foram consultadas as fichas padrão pertencentes ao Ti e ao  $TiC_xN_y$ . Após a consulta das

várias fichas foram selecionadas as composições que mais se aproximavam dos valores de  $2\theta$  resultantes da análise dos difratogramas da Fig. 23, consoante as intensidades pertencentes aos picos dos difratogramas, sendo estas JCPDS (#00-044-1294) (Ti), (#04-015-0335) ( $\text{TiC}_{0,06}\text{N}_{0,94}$ ) e (#04-0061737) ( $\text{TiC}_{0,14}\text{N}_{0,37}$ ). No caso particular deste trabalho, a temperatura de deposição da camada de Ti não ultrapassará os 300 °C o que vai de encontro à estrutura cristalina apresentada na ficha JCPDS (#00-044-1294) (Anexo A2), ou seja, estrutura cristalina HC. É claro que, este método de consulta das fichas padrão JCPDS apenas corresponde a uma aproximação, não sendo possível concluir que as composições dos revestimentos apresentadas sejam exatamente  $\text{TiC}_{0,06}\text{N}_{0,94}$  e  $\text{TiC}_{0,14}\text{N}_{0,37}$ , para isso, seria necessário recorrer a outras técnicas de análises. A fase cristalina do Ti, pertencente à interface depositada entre o substrato e o revestimento, apenas foi visível para a amostra com revestimento de  $\text{Ti/TiC}_{0,14}\text{N}_{0,37}$ , no entanto, o facto de não ter sido identificada para a amostra com revestimento de  $\text{Ti/TiC}_{0,06}\text{N}_{0,94}$  não significa que não esteja presente, isto porque, o pico pertencente a esta fase poderá ter uma intensidade tão pequena que acaba por ser imperceptível. A camada de Ti age na formação de um gradiente de composição na interface, o que elimina a mudança brusca de propriedades que ocorre na deposição dos revestimentos de  $\text{TiC}_x\text{N}_y$ . O revestimento  $\text{Ti/TiC}_{0,06}\text{N}_{0,94}$  tem uma orientação preferencial no plano (200), enquanto que, o revestimento  $\text{Ti/TiC}_{0,14}\text{N}_{0,37}$  o pico de maior intensidade corresponde ao plano (111) sendo este a orientação preferencial para o crescimento do filme. A orientação dos cristais nos revestimentos não é necessariamente aleatória. As condições de deposição podem favorecer um crescimento preferencial de acordo com determinada orientação. Os picos assinalados como sendo pertencentes à austenite dizem respeito aos substratos de aço inox 316 L. Esses picos apresentam valores de  $2\theta$  muito próximos dos valores apresentados nos difratogramas do aço inox 316 L da Fig. 20. Com base nas análises de DRX e na consulta das fichas JCPDS, os revestimentos  $\text{Ti/TiC}_{0,06}\text{N}_{0,94}$  e  $\text{Ti/TiC}_{0,14}\text{N}_{0,37}$  têm uma estrutura CFC.

Como foi descrito capítulo 2, os revestimentos obtidos pela técnica de PVD por evaporação por arco catódico têm uma tendência preferencial para o crescimento colunar. De uma forma geral, para um crescimento colunar dos revestimentos, assistidos por partículas bastante energéticas, a evolução do crescimento é sempre associada a uma orientação preferencial ou uma determinada estrutura cristalina e um posterior desenvolvimento dessa mesma estrutura durante o crescimento do filme.<sup>4</sup> Segundo a KORHONEM et al.<sup>4</sup> e Li, Et al.<sup>5</sup>, uma orientação segundo o plano cristalino (111) está associada ao crescimento colunar da estrutura do filme que, por sua vez, é caracterizada como sendo uma estrutura relativamente porosa e pouco compacta, por outro lado,

possui uma energia superficial baixa, sendo por isso, a mais favorecida.<sup>6,7</sup> Fig. 24 apresenta os DRX “bulk” da amostra com revestimento de Ti/TiC<sub>0,14</sub>N<sub>0,37</sub> para um ângulo de 1° e 0,5°.

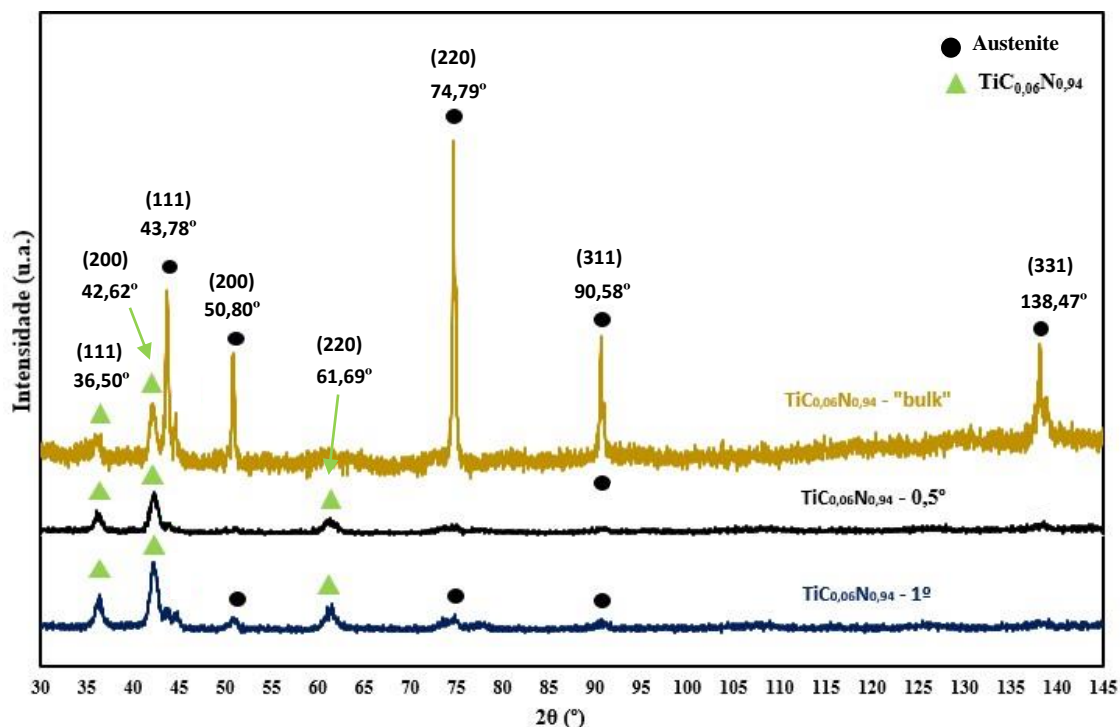


Fig. 24: DRX da amostra com revestimento de Ti/TiC<sub>0,06</sub>N<sub>0,94</sub>.

As fases cristalinas presentes na amostra analisada por DRX da Fig. 24 dizem respeito ao revestimento (Ti/TiC<sub>0,06</sub>N<sub>0,94</sub>) e também ao substrato de aço inox 316 L (austenite). A análise por DRX da Fig. 24 permite comparar as fases cristalina do revestimento de Ti/TiC<sub>0,06</sub>N<sub>0,94</sub> consoante a espessura atingida pelo feixe de raios-X. O uso de DRX de baixo ângulo permitiu concluir que quanto mais próximo da superfície do revestimento, menor será a intensidade dos picos. Este facto poderá ser explicado, eventualmente, pela diminuição da quantidade de cristais perto da superfície do revestimento. Para o difratograma de DRX com ângulo de 1° ainda são visíveis picos pertencentes ao substrato de aço inox 316 L, o que pode ser explicado pela baixa espessura do revestimento ou pela elevada rugosidade do revestimento, uma vez que as regiões de menor espessura proporcionam um maior sinal do substrato. Verifica-se que em todos os difratogramas a preferência na orientação da estrutura cristalina permanece segundo o plano (200) para 2θ=42,62°. Os revestimentos analisados neste trabalho parecem ter uma rugosidade elevada. Esta noção de que os revestimentos apresentam elevada rugosidade advém do facto de ter sido impossível a realização de um ensaio por refletometria de raios-X, uma vez que, as franjas de

reflexão (ou franjas de Kiessig) não foram observadas devido à elevada rugosidade dos revestimentos. É uma técnica não destrutiva que fornece informações sobre espessura, homogeneidade, rugosidade e densidade de filmes com monocamada ou multicamadas em substratos planos. O feixe de raios-X incide sobre a amostra a um determinado baixo ângulo e a intensidade desses raios-X é refletida e detetada por um detetor gerando um espectro composto pela intensidade refletida em função da posição angular que representa os máximos das franjas traçadas nesse gráfico.<sup>8</sup> Por outro lado, é possível verificar que, com o aumento da aproximação à superfície do revestimento, a intensidade dos picos da fase Ti/TiC<sub>0,06</sub>N<sub>0,94</sub> tendem a diminuir de intensidade. Essa diminuição, eventualmente, estará relacionada com a diminuição do tamanho dos cristais ou, como a técnica usada atinge uma determinada espessura, com a pouca quantidade de cristais naquela determinada área atingida pelo feixe de raios-X. A Fig. 25 apresenta os DRX “bulk” da amostra com revestimento de Ti/TiC<sub>0,14</sub>N<sub>0,37</sub> para um ângulo de 1° e 0,5°.

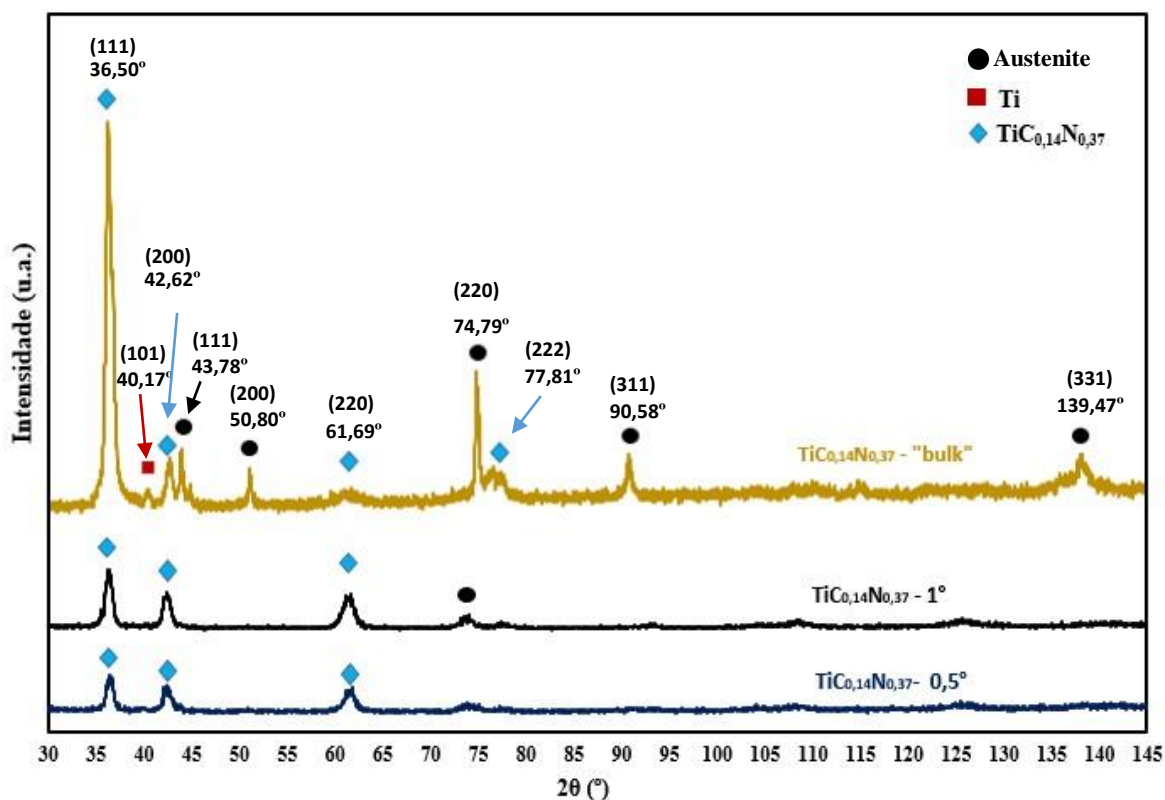


Fig. 25: DRX das amostras com revestimento de Ti/TiC<sub>0,14</sub>N<sub>0,37</sub>.

Nos difratogramas da Fig. 25, para os ângulos de 0,5° e 1°, a fase cristalina identificada com base nas fichas JCPDS foi TiC<sub>0,14</sub>N<sub>0,37</sub>, com uma orientação preferencial para o plano (111) para 2θ=36,50°. Os picos cristalinos da austenite, pertencentes ao substrato de aço inox 316 L, ainda permanecem visíveis para o ângulo de 0,5°, eventualmente, causados pela baixa espessura do



mesmo (embora superior ao revestimento anterior analisado na Fig. 24) ou pela elevada rugosidade. Tal como acontece com os difratogramas da Fig. 24, à medida que nos aproximamos da superfície livre do revestimento, as intensidades dos picos da fase  $\text{TiC}_{0,14}\text{N}_{0,37}$  tendem a diminuir, reforçando a ideia de que quanto mais perto da superfície livre do revestimento, menor serão os cristais atingidos pelo feixe de raios-X o que leva a ponderar que o grau de cristalinidade diminuiu. Esta ideia pode ser confirmada quando a amostra é analisada por DRX “bulk” onde a intensidade do pico para  $2\theta=36,50^\circ$  aumenta, uma vez que, o feixe de raios-X incide numa espessura maior logo, atinge maior quantidade de cristais da fase cristalina  $\text{Ti}/\text{TiC}_{0,14}\text{N}_{0,37}$ .

A Fig. 26 apresenta os DRX com um ângulo de  $0,2^\circ$  das amostras com revestimento de  $\text{Ti}/\text{TiC}_{0,06}\text{N}_{0,94}$  e de  $\text{Ti}/\text{TiC}_{0,14}\text{N}_{0,37}$ .

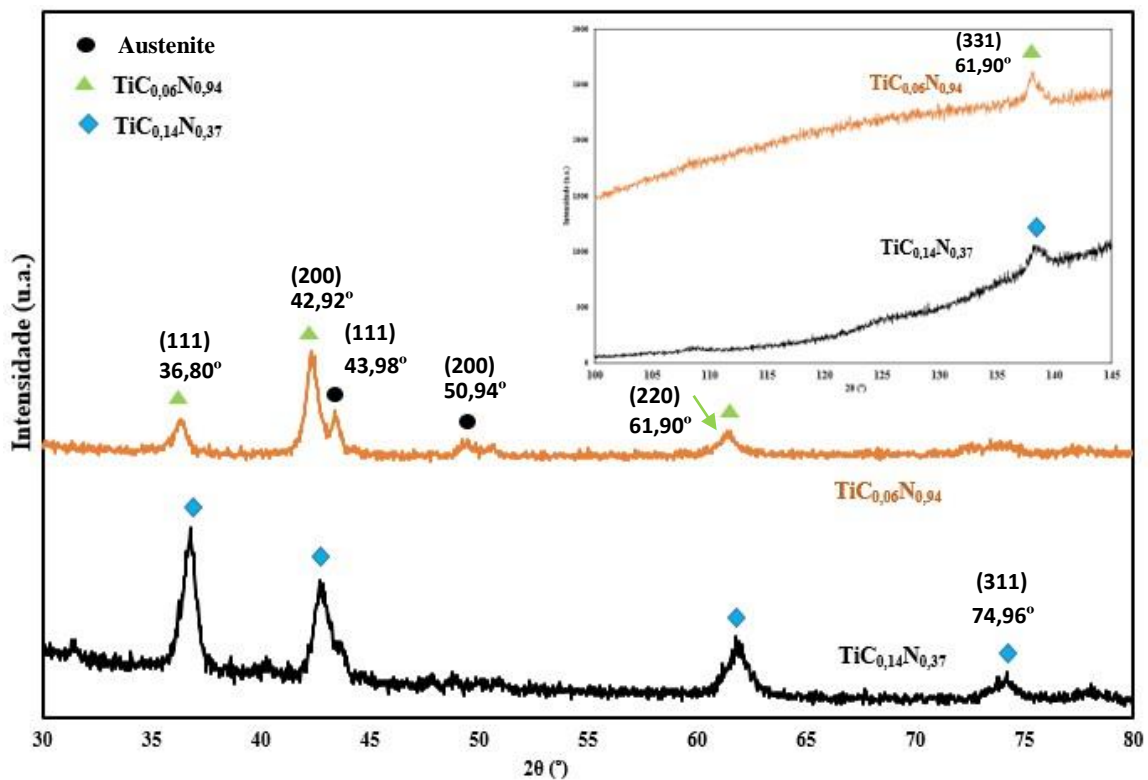
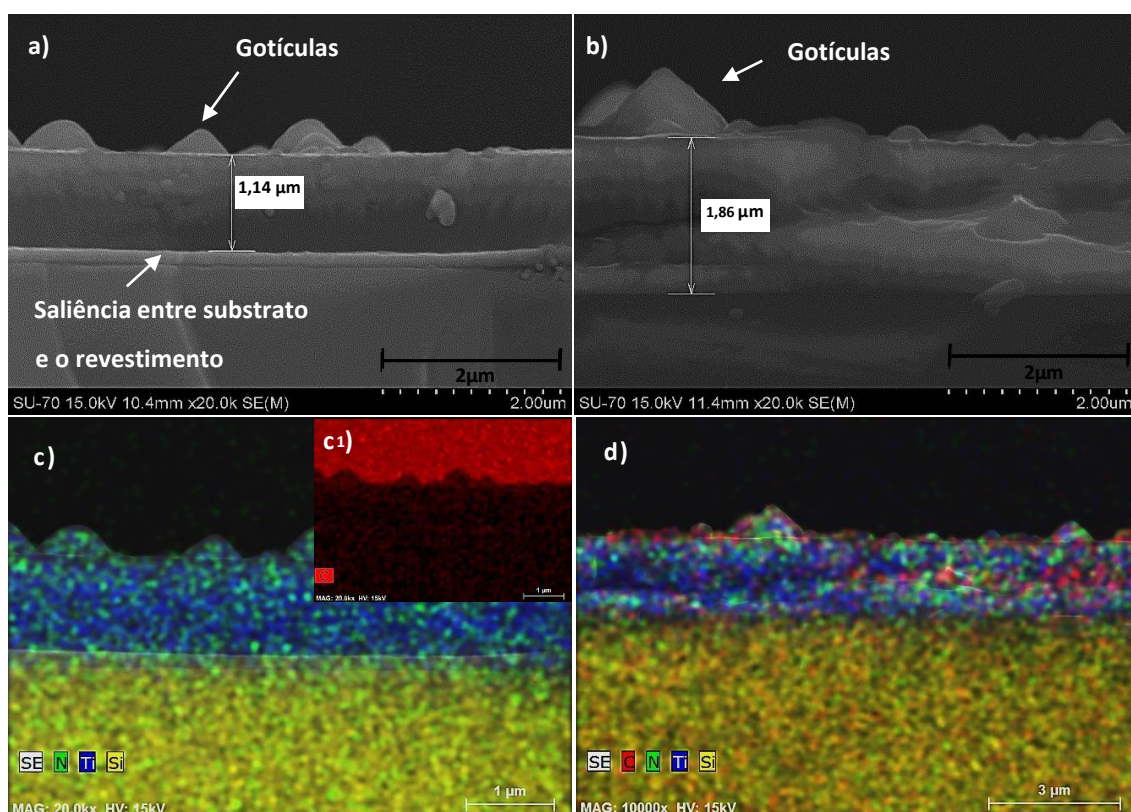


Fig. 26: DRX das amostras com revestimento de  $\text{Ti}/\text{TiC}_{0,06}\text{N}_{0,94}$  e de  $\text{Ti}/\text{TiC}_{0,14}\text{N}_{0,37}$ .

Nos difratogramas da Fig. 26, com um ângulo de  $0,2^\circ$ , a orientação preferencial para o revestimento de  $\text{Ti}/\text{TiC}_{0,14}\text{N}_{0,37}$  permanece para o plano (111) e para o revestimento de  $\text{Ti}/\text{TiC}_{0,06}\text{N}_{0,94}$  essa preferência permanece para o plano (200), conforme foi apresentado e justificado nos difratogramas anteriores (Fig. 24 e Fig. 25). Na amostra com revestimento  $\text{Ti}/\text{TiC}_{0,06}\text{N}_{0,94}$  ainda são visíveis os picos da fase austenite pertencentes ao substrato de aço inox

316 L. Na análise dos DRX da Fig. 24, para um ângulo de  $0,5^\circ$  não se verifica picos da fase Austenite, no entanto, esses picos são visíveis no DRX da Fig. 26 para a amostra com revestimento de  $\text{TiC}_{0,06}\text{N}_{0,94}$  quando a análise é feita a um ângulo baixo, com o objetivo de atingir apenas o revestimento. A presença dos picos pertencentes ao substrato poderá ter sido provocada por uma eventual contaminação. Considerando que ao tratar-se amostras com revestimentos finos e tendo em conta que existiu várias interferências dos substratos de aço inox 316 L nas análises de DRX e com objetivo de ter valores para as espessuras dos revestimentos, as amostras foram analisadas por SEM. Os revestimentos  $\text{Ti}/\text{TiC}_{0,06}\text{N}_{0,94}$  e  $\text{Ti}/\text{TiC}_{0,14}\text{N}_{0,37}$  foram depositados em substratos de silício, sendo possível analisar as microestruturas da zona de fratura e as respetivas espessuras. Tentou-se identificar as interfaces de Ti depositadas entre os revestimentos e os substratos, através do uso do mapeamento por cores. As Fig. 27 a) e b) apresentam as micrografias da zona de fratura das amostras revestidas por  $\text{Ti}/\text{TiC}_{0,06}\text{N}_{0,94}$  e  $\text{Ti}/\text{TiC}_{0,14}\text{N}_{0,37}$  e os respetivos mapas de cores (Fig. 27 c), c<sub>1</sub>) e d)).



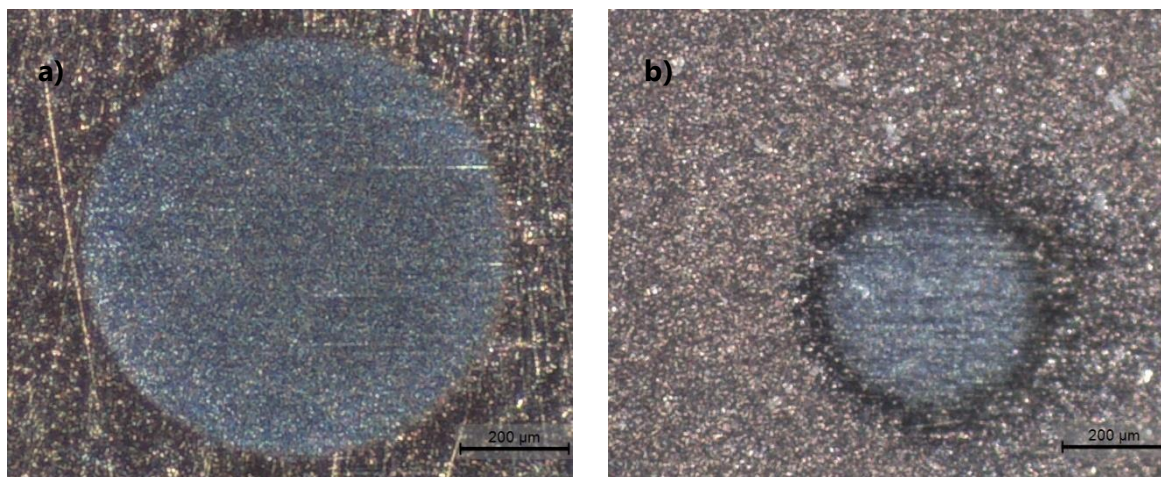
**Fig. 27:** Micrografias dos revestimentos a)  $\text{Ti}/\text{TiC}_{0,06}\text{N}_{0,94}$  e b)  $\text{Ti}/\text{TiC}_{0,14}\text{N}_{0,37}$  e respetivos mapas de cores c) c<sub>1</sub>)  $\text{Ti}/\text{TiC}_{0,06}\text{N}_{0,94}$  e d)  $\text{Ti}/\text{TiC}_{0,14}\text{N}_{0,37}$ .

As espessuras dos revestimentos Ti/TiC<sub>0,06</sub>N<sub>0,94</sub> e Ti/TiC<sub>0,14</sub>N<sub>0,37</sub> foram medidas através de SEM. O revestimento Ti/TiC<sub>0,06</sub>N<sub>0,94</sub> tem uma espessura 1,14 µm e o revestimento de Ti/TiC<sub>0,14</sub>N<sub>0,37</sub> uma espessura de 1,86 µm. Os valores das espessuras obtidas por SEM estão apresentados na tabela 8. As medições de espessuras dos revestimentos usados pela PRIREV são feitas por “calotest”. Tendo sido possível utilizar este método, a espessura dos revestimentos Ti/TiC<sub>0,06</sub>N<sub>0,94</sub> e Ti/TiC<sub>0,14</sub>N<sub>0,37</sub>, foram também calculadas, com base no procedimento explicado na Fig. 19, e comparadas com as espessuras retiradas pela medição direta por SEM.

**Tabela 8:** Espessuras dos revestimentos Ti/TiC<sub>0,06</sub>N<sub>0,94</sub> e Ti/TiC<sub>0,14</sub>N<sub>0,37</sub>.

Método de obtenção	Espessuras dos revestimentos (µm)	
	Ti/TiC <sub>0,06</sub> N <sub>0,94</sub>	Ti/TiC <sub>0,14</sub> N <sub>0,37</sub>
<b>SEM</b>	1,14	1,86
	1,14	1,86
	1,12	1,86
	1,16	1,85
<b>Média</b>	<b>1,14</b>	<b>1,86</b>
<b>“Calotest”</b>		2,20
		1,97
	Sem valores	2,20
		2,20
<b>Média</b>		<b>2,14</b>

Na tabela 8 estão apresentadas as médias dos valores obtidos por SEM das amostras com revestimentos Ti/TiC<sub>0,06</sub>N<sub>0,94</sub> e Ti/TiC<sub>0,14</sub>N<sub>0,37</sub> e a média dos valores calculados, apenas para a amostra revestida com Ti/TiC<sub>0,14</sub>N<sub>0,37</sub>, por “calotest”. A amostra Ti/TiC<sub>0,06</sub>N<sub>0,94</sub> tem uma espessura de revestimento de 1,14 µm e sendo este um valor baixo comparativamente ao outro revestimento analisado, não foi possível fazer as medições recorrendo ao “calotest”. A amostra com o revestimento Ti/TiC<sub>0,14</sub>N<sub>0,37</sub> têm uma espessura de 1,86 µm medida por SEM e de 2,14 µm calculada por “calotest”. As calotes dos revestimentos Ti/TiC<sub>0,06</sub>N<sub>0,94</sub> e Ti/TiC<sub>0,14</sub>N<sub>0,37</sub> estão apresentadas na Fig. 28.

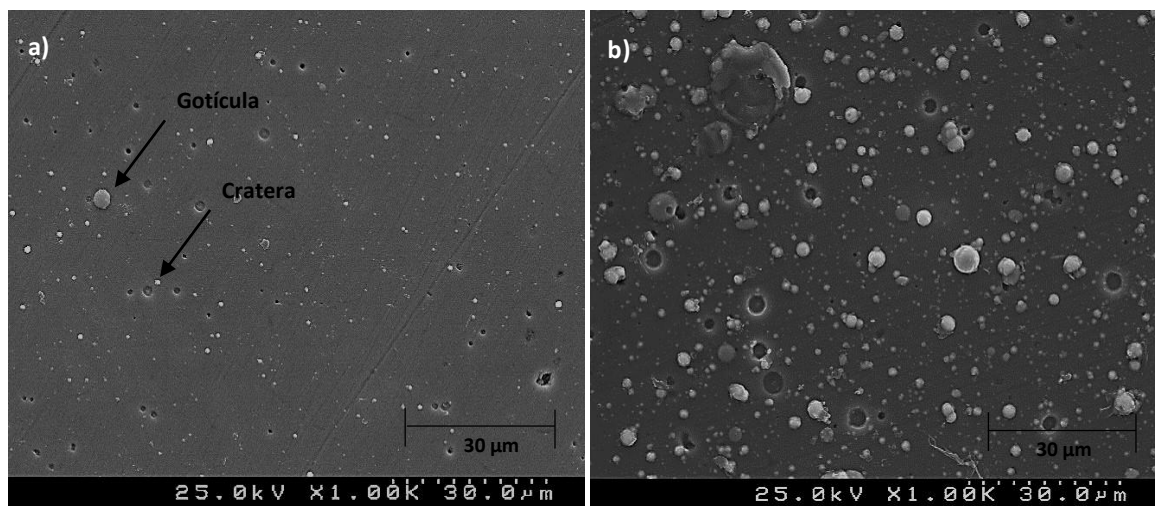


**Fig. 28.** Calotes das amostras com revestimentos a)  $\text{Ti/TiC}_{0,06}\text{N}_{0,94}$  e b)  $\text{Ti/TiC}_{0,14}\text{N}_{0,37}$ .

Não foi possível calcular por “calotest” o valor da espessura do revestimento  $\text{Ti/TiC}_{0,06}\text{N}_{0,94}$  uma vez que não existe condições para retirar os valores de x e y conforme está representado na Fig. 19 e na Eq. 8, enquanto que, para o revestimento  $\text{Ti/TiC}_{0,14}\text{N}_{0,37}$  a espessura é de 1,86  $\mu\text{m}$ .

Nas micrografias da zona de fratura das amostras de  $\text{Ti/TiC}_{0,06}\text{N}_{0,94}$  e  $\text{Ti/TiC}_{0,14}\text{N}_{0,37}$  (Fig. 27) não foi possível observar que os revestimentos são formados por grãos cristalinos com estrutura colunar (característico de revestimento por PVD).<sup>9,10</sup> Seguindo o modelo de estruturas por zonas de Thornton, a estrutura colunar é característica da Zona I e é formada em processos com altas taxas de deposição e baixas temperaturas (inferiores a 300 °C como é o caso das temperaturas usadas para a deposição dos revestimentos analisados neste trabalho). Nestas condições, não há energia nem tempo suficiente para que os átomos se possam rearranjar na superfície do substrato e formar estruturas mais homogêneas e compactas.<sup>11</sup> As temperaturas atingidas durante a deposição dos revestimentos  $\text{Ti/TiC}_{0,06}\text{N}_{0,94}$  e  $\text{Ti/TiC}_{0,14}\text{N}_{0,37}$  não ultrapassaram os 260 °C, sendo consideradas baixas quando comparadas à temperatura de fusão do  $\text{TiC}_x\text{N}_y$ , 3050 °C.<sup>12</sup> A temperatura homóloga,  $T_r$  (Eq. 1), onde  $T_m$  representa a temperatura de fusão do  $\text{TiC}_x\text{N}_y$  e  $T_s$  a temperatura do substrato, tem como valor 0,1 e, de acordo com o diagrama de estrutura por zonas (Fig. 2), os revestimentos usados neste trabalho podem-se enquadrar na Zona 1. Esta zona, segundo KANGARLOU, et al.<sup>13</sup>, tem uma estrutura porosa provocada pelo crescimento dos grãos cristalinos com formato cônico separados por vazios. Contudo, com as micrografias da zona de fratura das amostras revestidas, não foi possível concluir qual o tipo de crescimento, durante a deposição, dos filmes de  $\text{Ti/TiC}_x\text{N}_y$ . O mapeamento elemental por SEM/EDS é feito ponto-a-ponto para determinar o conteúdo dos elementos químicos presentes nas amostras. Cada mapa

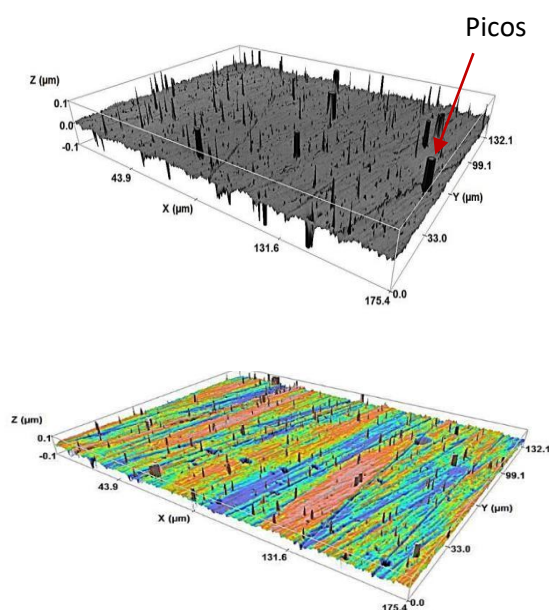
resultante do elemento a analisar ou do conjunto dos elementos, representa a distribuição bidimensional da concentração do mesmo ao longo da superfície da amostra.<sup>14</sup> Nos mapas de cor (Fig. 27 c) e d)) é possível concluir que a interface de Ti não é visível em ambas as amostras analisadas, embora, os difratogramas das Fig. 24 e Fig. 25, o pico pertencente ao Ti quando as amostras são analisadas por DRX “bulk” o pico esteja presente, embora com uma intensidade baixa. A interface de Ti torna-se imperceptível por SEM, provavelmente, por ter uma espessura demasiada fina fazendo com que seja praticamente impossível de observar. As micrografias apresentadas na Fig. 27 a) e b) induzem a erro quando se observa uma pequena saliência/diferença na separação entre o substrato e do revestimento, no entanto, ao analisar as mesmas micrografias pelos dos mapas de cor (Fig. 27 c), c1) e d)), é possível perceber que não existe nenhum aglomerado de pontos azuis (se existissem dava a ideia de que a saliência seria formada por uma grande quantidade de Ti). As saliências visíveis nestas micrografias poderão ser resultantes do processo de fratura das amostras. A imagem apresentada por na Fig. 27 c<sub>1</sub>) apenas permite comprovar que o carbono está presente na amostra com revestimento de Ti/TiC<sub>0,06</sub>N<sub>0,94</sub>, uma vez que, na Fig. 27 c) seja pouco perceptível a existência de pontos vermelhos (correspondentes ao carbono), embora em menor quantidade do que aquele existente na amostra com revestimento de Ti/TiC<sub>0,14</sub>N<sub>0,37</sub>. As micrografias apresentadas na Fig. 29 dizem respeito às superfícies livres dos revestimentos Ti/TiC<sub>0,06</sub>N<sub>0,94</sub> e Ti/TiC<sub>0,14</sub>N<sub>0,37</sub>.



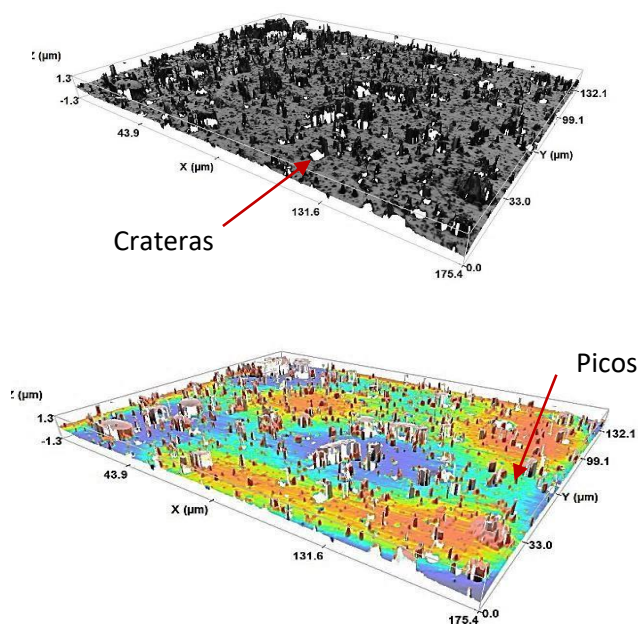
**Fig. 29:** Micrografias das superfícies livres das amostras com revestimentos a) Ti/TiC<sub>0,06</sub>N<sub>0,94</sub> e b) Ti/TiC<sub>0,14</sub>N<sub>0,37</sub>.



É típico nos revestimentos PVD, como foi referido no capítulo 2, o aparecimento de defeitos como poros ou mesmo de gotículas (estruturas salientes relativamente à superfície do filme), o que pode afetar negativamente a resistência à corrosão. A superfície livre do revestimento de  $\text{Ti/TiC}_{0,06}\text{N}_{0,94}$  (Fig. 29 a)) apresenta algumas gotículas resultantes do processo de deposição. As crateras, com tamanhos variados, observadas na superfície desta amostra podem ter sido provocadas pelos impactos dessas partículas ao longo do processo de deposição. A micrografia da Fig. 29 b) representa a superfície livre do revestimento  $\text{Ti/TiC}_{0,14}\text{N}_{0,37}$ . Existe uma grande quantidade gotículas quando comparadas com a amostra de  $\text{Ti/TiC}_{0,06}\text{N}_{0,94}$  (Fig. 29 a)) e a existência de um maior número de crateras, algumas com vestígios visíveis de “explosões” dessas mesmas gotículas provocadas pela elevada temperatura a que são depositadas. A existência das gotículas nos revestimentos  $\text{Ti/TiC}_{0,06}\text{N}_{0,94}$  e  $\text{Ti/TiC}_{0,14}\text{N}_{0,37}$  podem resultar no aparecimento de rugosidade prejudicial para as propriedades de cor e brilho das amostras, como foi explicado no capítulo 2. Não foi possível encontrar uma relação evidente entre as condições de deposição dadas pela empresa e a quantidade ou tamanho dos defeitos (poros e gotículas). Estas gotículas podem também ser visíveis na zona de fratura das amostras da Fig. 27, mais propriamente, na zona livre da superfície do revestimento onde é visível uma distribuição não uniforme do tamanho das gotículas. A rugosidade dos revestimentos foi analisada recorrendo à perfilometria ótica 3D. As Fig. 30 e Fig. 31 apresentam as imagens obtidas por perfilometria ótica 3D, relativas a uma determinada área superficial, dos revestimentos  $\text{Ti/TiC}_{0,06}\text{N}_{0,94}$  e  $\text{Ti/TiC}_{0,14}\text{N}_{0,37}$ , com ampliações de 100x e 10x, respetivamente.



**Fig. 30:** Perfis de rugosidade tridimensional do revestimento de  $\text{Ti/TiC}_{0,06}\text{N}_{0,94}$ .



**Fig. 31:** Perfis de rugosidade tridimensional do revestimento de  $Ti/TiC_{0,14}N_{0,37}$ .

As Fig. 30 e Fig. 31 apresentam os perfis tridimensionais, a cinzento e com cor, das rugosidades das superfícies livres dos revestimentos  $Ti/TiC_{0,06}N_{0,94}$  e  $Ti/TiC_{0,14}N_{0,37}$ . Para estes revestimentos foram usados filtros “plane” e “polynomial” para que as interferências resultantes do facto das amostras não serem totalmente planas e de terem alguma curvatura sejam mínimas. Os perfis tridimensionais das superfícies livres dos revestimentos apresentam uma sucessão de picos separados por vales. A análise dos perfis permite concluir que as quantidades de poros (crateras) e de gotículas (picos) são maiores para o revestimento  $Ti/TiC_{0,14}N_{0,37}$ . A tabela 9 apresenta os valores dos parâmetros de rugosidade dos revestimentos obtidos por perfilometria ótica 3D.

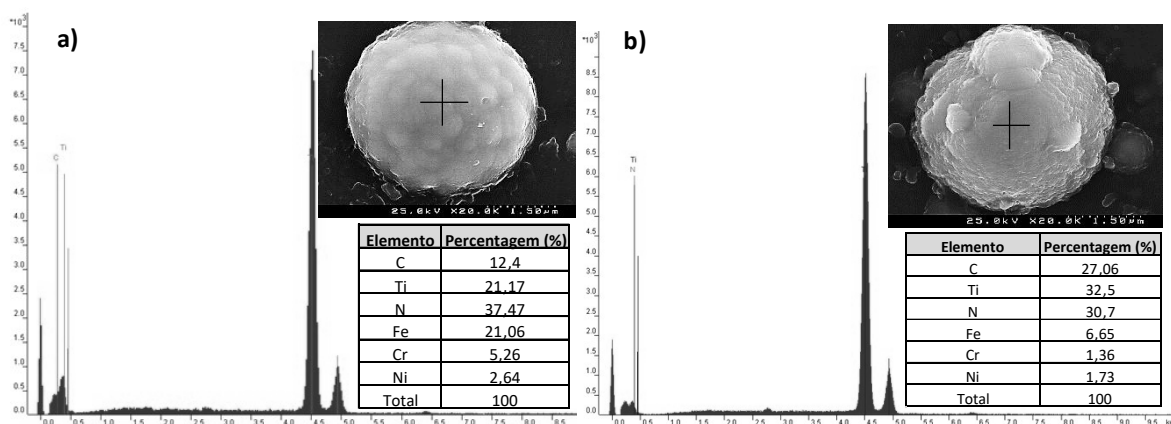
**Tabela 9:** Parâmetros de rugosidades dos revestimentos  $Ti/TiC_{0,06}N_{0,94}$  e  $Ti/TiC_{0,14}N_{0,37}$ .

Revestimentos	Parâmetros de rugosidades			
	Sa (μm)	Ssk	Sp (μm)	Sv (μm)
$Ti/TiC_{0,06}N_{0,94}$	0,017	0,11	0,914	0,921
$Ti/TiC_{0,14}N_{0,37}$	0,035	0,003	0,160	0,180
Valores de rugosidade recolhidos da literatura				
$TiC_{0,5}N_{0,5}$	0,011 <sup>15</sup>	Sem valor	Sem valor	Sem valor
$TiC_{0,7}N_{0,3}$	0,019 <sup>16</sup>	Sem valor	Sem valor	Sem valor

A tabela 9 apresenta os parâmetros de rugosidade  $S_a$ ,  $S_{sk}$  e  $S_v$  para os revestimentos de  $Ti/TiC_{0,06}N_{0,94}$  e  $Ti/TiC_{0,14}N_{0,37}$  obtidos por perfilometria ótica 3D. As análises topográficas das rugosidades das superfícies livres dos revestimentos mostram que o revestimento  $Ti/TiC_{0,06}N_{0,94}$  apresenta uma rugosidade média  $S_a=0,017 \mu m$ , enquanto que, o revestimento  $Ti/TiC_{0,14}N_{0,37}$  apresenta uma rugosidade média  $S_a=0,035 \mu m$ . O revestimento  $Ti/TiC_{0,14}N_{0,37}$  apresenta, na superfície livre do revestimento, elevações (vermelho) (Fig. 31) provocadas pela existência das gotículas depositadas sobre a superfície do revestimento, conforme explicado anteriormente. As imagens da topografia dos revestimentos estão de acordo com as micrografias apresentadas na Fig. 28 a) e b), sendo a amostra com revestimento  $Ti/TiC_{0,14}N_{0,37}$  aquela que apresenta um maior número de irregularidades (maior valor de  $S_a$ ), isto é, mais relevo do que a amostra com revestimento  $Ti/TiC_{0,06}N_{0,94}$  (menor valor de  $S_a$ ). Na tabela 9, o revestimento  $Ti/TiC_{0,14}N_{0,37}$  apresenta uma maior rugosidade o que vai de acordo com todos os resultados discutidos anteriormente. Comparativamente à literatura, os valores de rugosidade para a amostra  $Ti/TiC_{0,06}N_{0,94}$  estão relativamente próximos, no entanto, para o revestimento  $Ti/TiC_{0,14}N_{0,37}$  o mesmo não acontece. Embora a rugosidade no revestimento de  $Ti/TiC_{0,06}N_{0,94}$  não seja tão elevada, a altura dos “picos” (parâmetro  $S_p$ ) é muito maior, o que leva a crer que as gotículas depositadas nas superfícies dos revestimentos são maiores. Comparando os perfis 3D da Fig. 30 e Fig. 31 é possível perceber que existe vales com uma certa profundidade. Estes vales são representados pela cor mais escura. De facto, pelo parâmetro  $S_v$  é possível provar que a amostra  $Ti/TiC_{0,06}N_{0,94}$  apresenta uma quantidade maior de vales do que a amostra  $Ti/TiC_{0,14}N_{0,37}$ . O parâmetro  $S_p$  para o revestimento  $Ti/TiC_{0,06}N_{0,94}$  apresenta um valor maior do que o valor para o revestimento  $Ti/TiC_{0,14}N_{0,37}$ . Este valor elevado representa a altura máxima do pico de rugosidade o que permite concluir que, eventualmente, as gotículas (representadas pelos relevos, ou seja, pelos picos das Fig. 30 e Fig. 31) existentes na superfície do revestimento, embora em menor quantidade, têm um tamanho superior às existentes na superfície do revestimento  $Ti/TiC_{0,14}N_{0,37}$ . O mesmo acontece para o parâmetro  $S_v$ , que diz respeito aos vales. A amostra  $Ti/TiC_{0,06}N_{0,94}$  apresenta vales com profundidades médias de  $0,921 \mu m$ , enquanto que, o revestimento de  $Ti/TiC_{0,14}N_{0,37}$  tem vales com  $0,180 \mu m$  de profundidade, o que vai de acordo com a distribuição de cores das Fig. 30 b) e Fig. 31 b). Como foi referido no capítulo 2, estas gotículas visíveis tanto por SEM como por perfilometria ótica 3D, são resultantes do tipo de método utilizado para depositar os revestimentos. No entanto, para verificar a natureza de composição química destas gotículas foram feitas análises EDS para cada revestimento apresentado na Fig. 26. A Fig. 32



apresenta os espectros de EDS e respectivas micrografias obtidas por SEM pertencentes às gotículas depositadas nas superfícies das amostras com revestimento a) Ti/TiC<sub>0,06</sub>N<sub>0,94</sub> e a) Ti/TiC<sub>0,14</sub>N<sub>0,37</sub>.



**Fig. 32:** Espectros de EDS e respectivas micrografias obtidas por SEM dos revestimentos A) Ti/TiC<sub>0,06</sub>N<sub>0,94</sub> e B) Ti/TiC<sub>0,14</sub>N<sub>0,37</sub>.





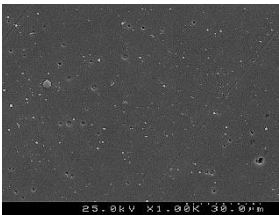
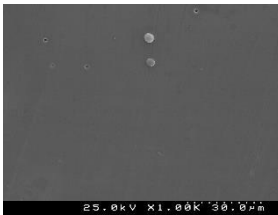
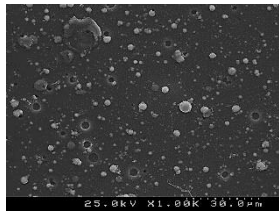
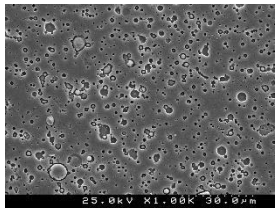
As Fig. 32 a) e b) apresentam os espectros EDS obtidos por SEM das gotículas existentes nas superfícies livres dos revestimentos de Ti/TiC<sub>0,06</sub>N<sub>0,94</sub> e Ti/TiC<sub>0,14</sub>N<sub>0,37</sub>, respectivamente. Os revestimentos Ti/TiC<sub>0,06</sub>N<sub>0,94</sub> e Ti/TiC<sub>0,14</sub>N<sub>0,37</sub>, depositados a partir de evaporação por arco catódico, contêm na sua superfície livre gotículas com tamanhos variados. As gotículas podem alcançar o substrato e serem, caso sejam demasiado pequenas, encobertas pelo revestimento no decorrer do processo de deposição, e desta forma, não serem visíveis na superfície livre dos revestimentos. Nas análises EDS feitas às gotículas presentes nos revestimentos Ti/TiC<sub>0,06</sub>N<sub>0,94</sub> e Ti/TiC<sub>0,14</sub>N<sub>0,37</sub>, verifica-se que, para além de Ti, estão presentes outros elementos pertencentes aos revestimentos Ti/TiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>. Nas tabelas de quantificação por EDS apresentadas na Fig. 32 também são visíveis alguns elementos pertencentes ao substrato, no entanto, esses elementos não são considerados uma vez que fazem parte da interferência do feixe de elétrons resultante da análise por SEM. Os valores de C apresentados não correspondem à sua percentagem elemental existente no revestimento, mas sim ao existente no sistema todo, ou seja, revestimento mais a deposição de C que foi necessária fazer. As gotículas dos revestimentos parecem ser formadas por um aglomerado de outras gotículas mais pequenas.

#### 4.1.3. Teste de lavagem das amostras revestidas por Ti/TiC<sub>0,06</sub>N<sub>0,94</sub> e Ti/TiC<sub>0,14</sub>N<sub>0,37</sub>.

As amostras em estudo foram submetidas a um teste de lavagem por detergente, conforme foi descrito no capítulo 3, para testar até que ponto é que o desgaste dos revestimentos era visível.

O processo de deposição por PVD é conhecido como sendo um processo onde o revestimento depositado apresenta uma certa porosidade quando as escolhas dos parâmetros de deposição não são adequadas.<sup>17</sup> Uma das consequências da existência de porosidade ou microdefeitos é a degradação do revestimento, isto porque, a porosidade existente no revestimento serve como contacto direto do meio corrosivo com o substrato, fazendo com que a vida útil do revestimento ou da peça seja reduzida, no entanto, pelas razões referidas anteriormente, a natureza da estrutura destes revestimentos analisados não pode ser definida. Para além da porosidade e dos microdefeitos, uma microestrutura colunar, como foi referido anteriormente, promove a existência de vazios entre os grãos cristalinos, favorecendo o desgaste do revestimento. A tabela 10 apresenta a comparação do desgaste dos revestimentos  $\text{Ti/TiC}_{0,06}\text{N}_{0,94}$  e  $\text{TiC}_{0,14}\text{N}_{0,37}$ , antes e após lavagem por detergente, com as respetivas micrografias obtidas por SEM.

**Tabela 10:** Comparação dos revestimentos  $\text{TiC}_{0,06}\text{N}_{0,94}$  e  $\text{TiC}_{0,14}\text{N}_{0,37}$  antes e após lavagem por detergente, com as respetivas micrografias obtidas por SEM.

$\text{Ti/TiC}_{0,06}\text{N}_{0,94}$ Antes da lavagem	$\text{Ti/TiC}_{0,06}\text{N}_{0,94}$ Após lavagem (54 min)	$\text{Ti/TiC}_{0,14}\text{N}_{0,37}$ Antes da lavagem	$\text{Ti/TiC}_{0,14}\text{N}_{0,37}$ Após lavagem (3h)
<b>Fotografias</b>			
			
<b>Micrografias</b>			
			

Analisando as fotografias e as micrografias apresentadas na tabela 10, torna-se evidente que existiu um desgaste dos revestimentos. Para a amostra Ti/TiC<sub>0,06</sub>N<sub>0,94</sub> esse desgaste foi mais acentuado. Inicialmente, a superfície do revestimento apresentava uma coloração acobreada e após a lavagem essa coloração desapareceu. No entanto, ainda são visíveis algumas gotículas “agarradas” à superfície do revestimento, compostas maioritariamente por Ti. Analisando as micrografias não é possível avaliar se a interface de Ti se manteve e se o desgaste apenas aconteceu no revestimento TiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>, isto porque, a interface apresenta a mesma cor do substrato de aço. Na amostra com revestimento de Ti/TiC<sub>0,14</sub>N<sub>0,37</sub>, após o teste de lavagem, não foi possível observar, pelas fotografias, um desgaste muito intenso no revestimento, o mesmo poderia ter acontecido se o tempo a que a amostra esteve em contacto com o meio corrosivo fosse maior. As micrografias deste revestimento (tabela 10), mostram que existiu algumas modificações nas superfícies dos revestimentos, nomeadamente, algum desgaste em redor das gotículas. As informações dadas pelas micrografias foram complementadas pelas análises por DRX “bulk” e DRX de baixo ângulo. A Fig. 33 apresenta DRX “bulk” dos revestimentos com lavagem por detergente (Det. Ti/TiC<sub>0,06</sub>N<sub>0,94</sub>) e sem lavagem por detergente (Ti/TiC<sub>0,06</sub>N<sub>0,94</sub>).

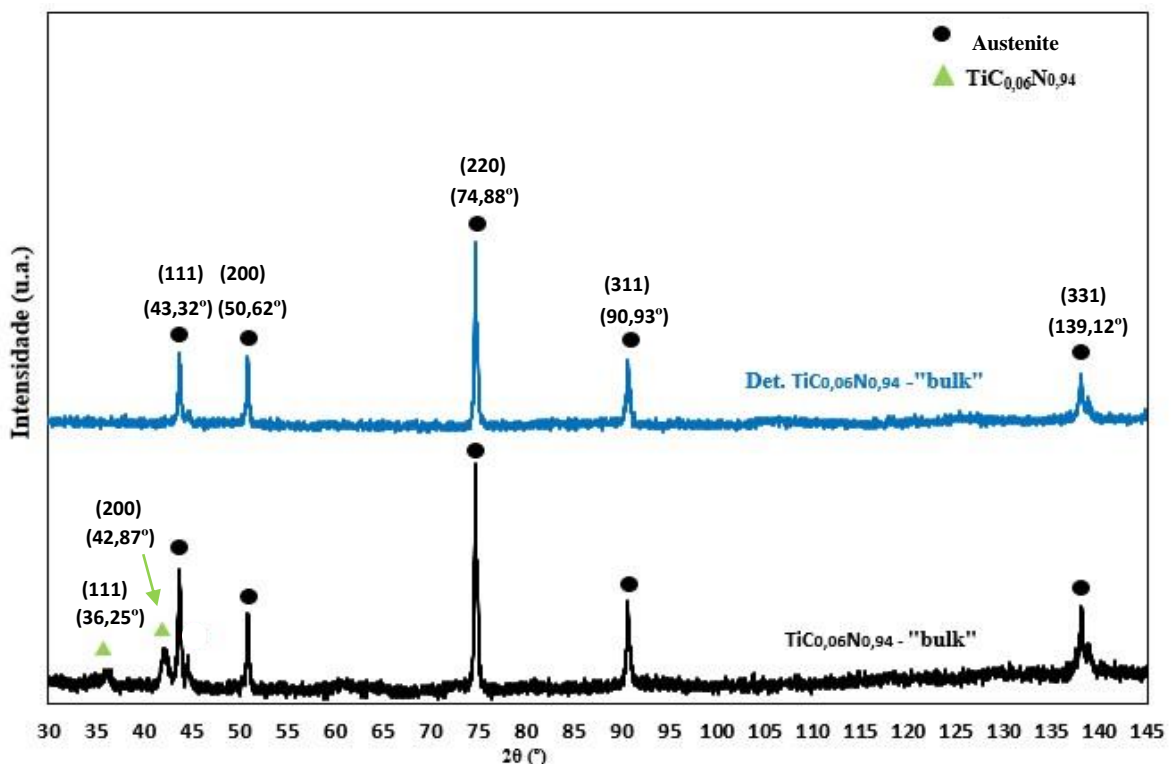
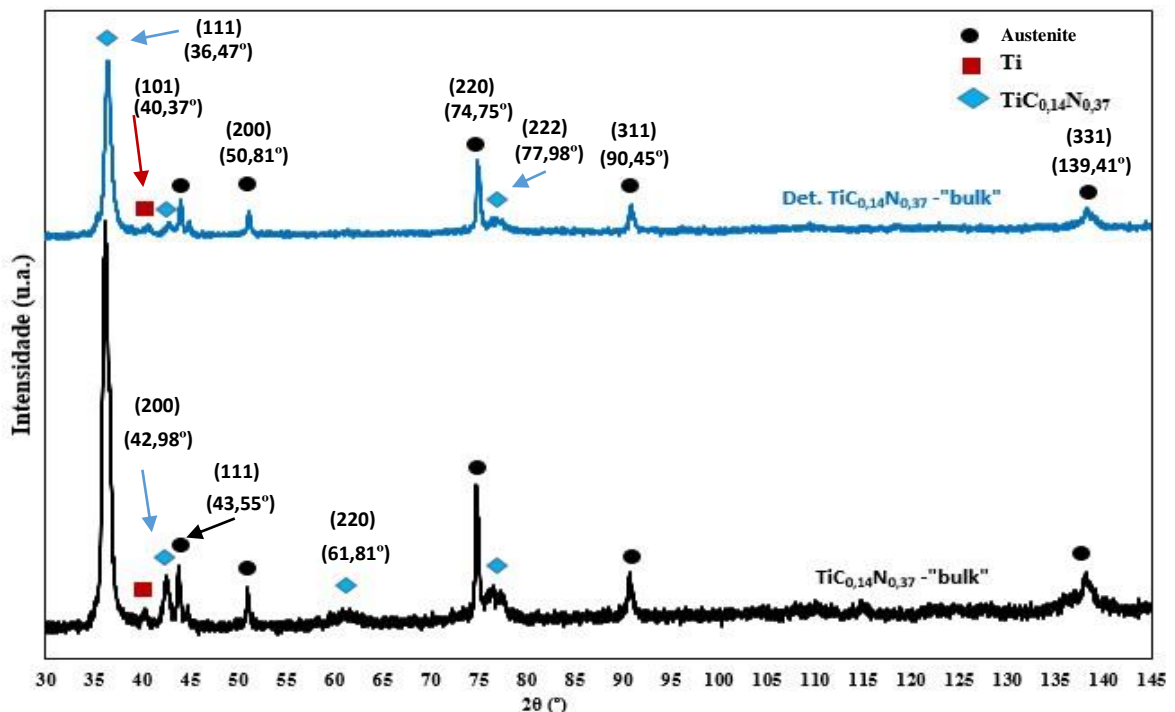


Fig. 33: DRX da amostra com revestimento Ti/TiC<sub>0,06</sub>N<sub>0,94</sub>, com e sem lavagem por detergente.

A Fig. 34 apresenta os difratogramas da amostra com revestimento de Ti/TiC<sub>0,06</sub>N<sub>0,94</sub> submetida à lavagem com detergente (Det. Ti/TiC<sub>0,06</sub>N<sub>0,94</sub>) e sem lavagem (Ti/TiC<sub>0,06</sub>N<sub>0,94</sub>) analisadas em “bulk”. A análise dos difratogramas da Fig. 33, permite provar que existiu um desgaste no revestimento de Ti/TiC<sub>0,06</sub>N<sub>0,94</sub>, pois não é detetável qualquer pico correspondente a esta fase cristalina. Relativamente à interface de Ti, apenas é visível um pico de reduzida intensidade a 44°. Os picos pertencentes aos revestimentos Ti/TiC<sub>0,06</sub>N<sub>0,94</sub> não são detetados para a amostra submetida à lavagem o que permite concluir que o revestimento desapareceu, sendo apenas detetados os picos da austenite, pertencentes ao substrato. A Fig. 34 os DRX “bulk” das amostras com revestimentos Ti/TiC<sub>0,14</sub>N<sub>0,37</sub> com e sem lavagem por detergente.



**Fig. 34:** DRX das amostras com revestimentos Ti/TiC<sub>0,14</sub>N<sub>0,37</sub> com e sem lavagem por detergente.

A análise dos difratogramas da Fig. 34 revela que o desgaste do revestimento Ti/TiC<sub>0,14</sub>N<sub>0,37</sub> provocado pela lavagem por detergente não foi tão acentuado como o do revestimento Ti/TiC<sub>0,06</sub>N<sub>0,94</sub>, no entanto, a intensidade dos picos diminuiu. Para perceber melhor de que forma o desgaste foi ou não acentuado na superfície do revestimento, as amostras foram analisadas por DRX de baixo ângulo com objetivo de aproximar o máximo possível a análise apenas à superfície do revestimento. Para uma melhor caracterização das superfícies livres das amostras analisadas na Fig. 34, seria mais adequado fazer uma análise de DRX com um ângulo de 0,2°, no entanto,

para estas análises não foram possíveis de serem concluídas. A Fig. 35 apresenta os difratogramas de raios-X, com ângulos de incidência rasante de  $0,5^\circ$ , das amostras com revestimento  $\text{Ti}/\text{TiC}_{0,06}\text{N}_{0,94}$  e  $\text{Ti}/\text{TiC}_{0,14}\text{N}_{0,37}$ .

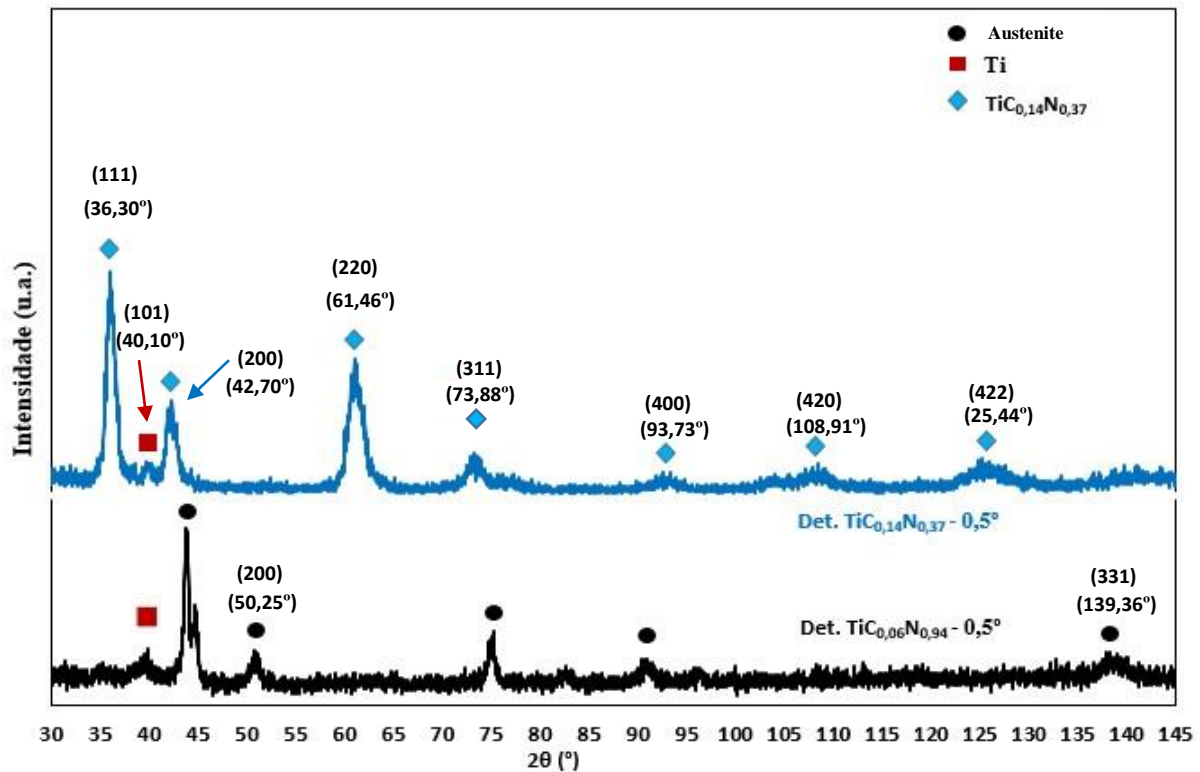


Fig. 35: DRX das amostras com revestimento  $\text{Ti}/\text{TiC}_{0,06}\text{N}_{0,94}$  e  $\text{Ti}/\text{TiC}_{0,14}\text{N}_{0,37}$ .

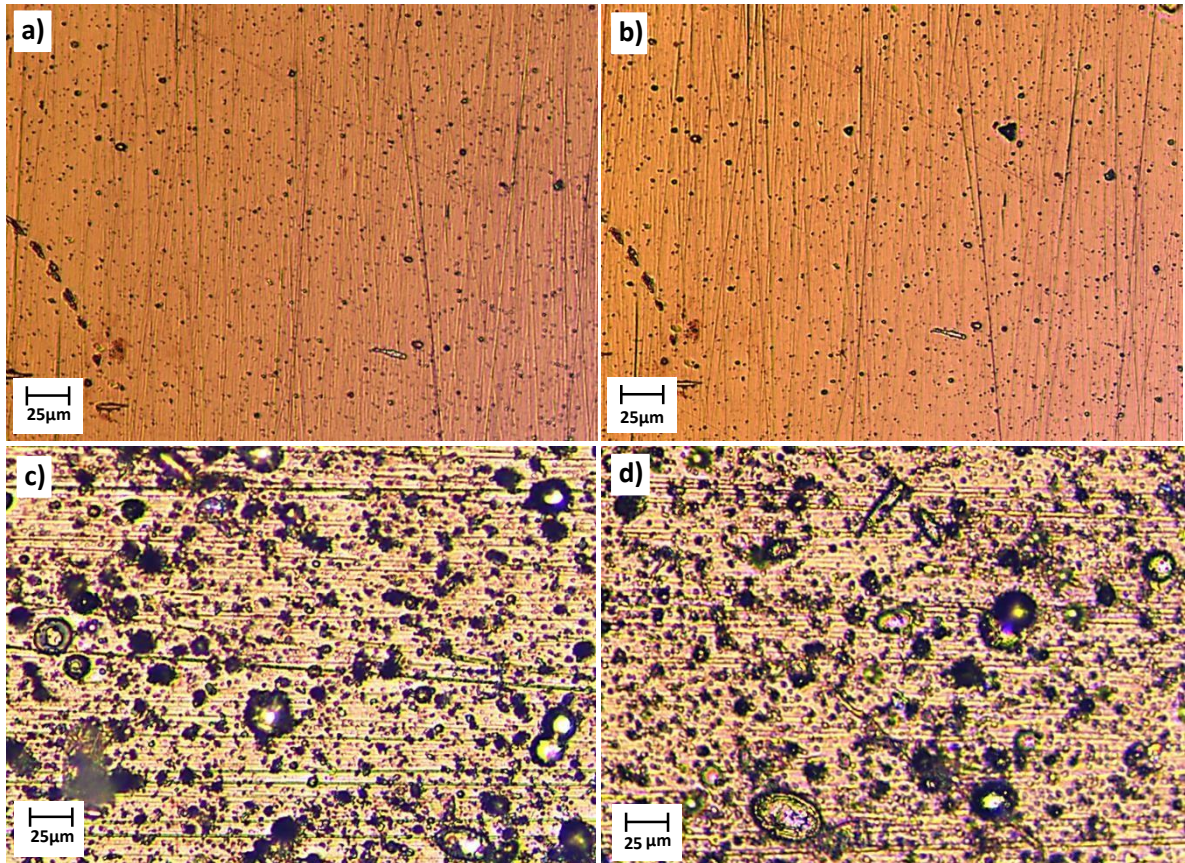
Na amostra com revestimento  $\text{Ti}/\text{TiC}_{0,06}\text{N}_{0,94}$  (Fig. 35), após o teste com detergente, verifica-se a existência de picos pertencente à fase cristalina do Ti, o que leva a crer que, nos difratogramas anteriores, a existência desta fase cristalina possa estar “escondida” devido ao ruído existente no difratograma ou pela baixa intensidade do mesmo. Os picos pertencentes ao revestimento de  $\text{TiC}_x\text{N}_y$  apenas estão presentes para a amostra com revestimento  $\text{Ti}/\text{TiC}_{0,14}\text{N}_{0,37}$  o que comprova que o desgaste não foi tão acentuado quando comparado com a amostra com revestimento  $\text{Ti}/\text{TiC}_{0,06}\text{N}_{0,94}$  (Fig. 35).

#### 4.2. Propriedades mecânicas

As durezas dos revestimentos  $\text{Ti}/\text{TiC}_{0,06}\text{N}_{0,94}$  e  $\text{Ti}/\text{TiC}_{0,14}\text{N}_{0,37}$  foram medidas por nanoindentação. A Fig. 36 apresenta as imagens, com ampliações de 20x (Fig. 36 a) e b) e 80x (Fig. 36 c) e d)), das superfícies dos dois revestimentos antes e depois da penetração do indentador,



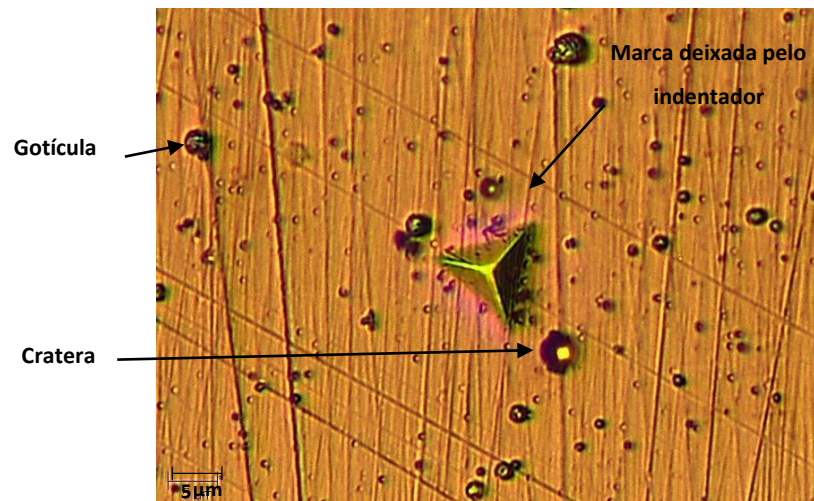
obtidas por microscopia ótica acoplada ao equipamento de nanoindentação. Estes revestimentos não foram submetidos à lavagem por detergente.



**Fig. 36:** a) Ti/ TiC<sub>0,06</sub>N<sub>0,94</sub> antes, b) Ti/TiC<sub>0,06</sub>N<sub>0,94</sub> após, c) Ti/TiC<sub>0,14</sub>N<sub>0,37</sub> antes e d) Ti/TiC<sub>0,14</sub>N<sub>0,37</sub> após.

A Fig. 36 apresenta as superfícies livres dos revestimentos Ti/ TiC<sub>0,06</sub>N<sub>0,94</sub> e Ti/TiC<sub>0,14</sub>N<sub>0,37</sub> antes e depois do ensaio de nanoindentação. Como é possível perceber pelas imagens da Fig. 34 e também pelos perfis 3D obtidos por perfilometria ótica 3D (Fig. 30 e Fig. 31), as superfícies de ambas as amostras apresentam uma rugosidade bastante elevada incluindo gotículas dispersadas por toda a superfície do revestimento e cavidades com profundidade variável. A superfície ideal para o sucesso de um ensaio de nanoindentação terá que ser o mais livre possível de rugosidade para evitar a dispersão dos resultados. As curvas força vs. deslocamento para cada ensaio não foram consideradas, no entanto, depois de algum esforço por parte do investigador responsável por este equipamento, foi retirado um valor de dureza para cada amostra. Contudo, devido à grande quantidade de erros associada a um ensaio feito nestas condições, estes valores não são

muito fiáveis. A Fig. 37 apresenta a marca provocada pelo ensaio de nanoindentação no revestimento de  $\text{Ti/TiC}_{0,06}\text{N}_{0,94}$  com uma ampliação de 100x.



**Fig. 37:** Marca do indentador Berkovich no revestimento  $\text{Ti/TiC}_{0,06}\text{N}_{0,94}$ .

Na Fig. 37, para além da marca deixada pelo indentador, são visíveis crateras e gotículas, tal como foi possível observar pelas micrografias das superfícies livres dos revestimentos (Fig. 29). A rugosidade para o revestimento de  $\text{Ti/TiC}_{0,06}\text{N}_{0,94}$  não é tão elevada, embora existente, foi possível identificar uma zona onde o indentador conseguiu penetrar sem que tivesse demasiadas gotículas ou crateras, prejudicando os valores pretendidos. Por outro lado, no revestimento  $\text{Ti/TiC}_{0,14}\text{N}_{0,37}$  não foi possível identificar a marca provocada pelo ensaio de nanoindentação. A marca (Fig. 37) tem, aproximadamente,  $7\mu\text{m}$ . Devido à elevada rugosidade das superfícies das amostras analisadas e ao facto de as amostras não serem totalmente planas, as curvas de carga vs. deslocamento tiveram várias falhas não sendo possível construir os gráficos e, mesmo com as várias tentativas, os valores de dureza recolhidos pelo equipamento não correspondem à dureza exata do revestimento, mas sim, a uma aproximação. Os resultados das medidas da nanodureza dos revestimentos  $\text{Ti/TiC}_{0,06}\text{N}_{0,94}$  e  $\text{Ti/TiC}_{0,14}\text{N}_{0,37}$  estão registados na tabela 11.

**Tabela 11:** Medidas de nanodureza e módulo de elasticidade das amostras (HIT – Dureza, EIT – Módulo de Young).

Ciclo de indentação	Ti/TiC <sub>0,06</sub> N <sub>0,94</sub>		Ti/TiC <sub>0,14</sub> N <sub>0,37</sub>	
	HIT (MPa)	EIT (GPa)	HIT (MPa)	EIT (GPa)
1	6928	267	13626	199
2	7280	264	4925	166
3	6985	266	1008	60
4	6515	229	2415	101
5	7710	297	6215	193
6	7684	293	31175	358
7	7010	320	2438	92
8	7967	317	11428	196
9	6340	308	27527	304
<b>Média</b>	<b>7158</b>	<b>285</b>	<b>11195</b>	<b>186</b>

A tabela 11 apresenta os valores recolhidos no ensaio de nanoindentação para as amostras com revestimentos Ti/TiC<sub>0,06</sub>N<sub>0,94</sub> e Ti/TiC<sub>0,14</sub>N<sub>0,37</sub>. Os valores de dureza são representados por HIT (MPa) e os valores do Módulo de Young (GPa) pela sigla EIT. Neste ensaio, ocorreram alguns problemas associados à elevada rugosidade da superfície livre do revestimento e da curvatura da amostra. No entanto, o uso destes valores apresentados na tabela 11, servem apenas para ter uma noção de que o revestimento Ti/TiC<sub>0,06</sub>N<sub>0,94</sub> (7,2 GPa) é menos duro comparativamente ao revestimento Ti/TiC<sub>0,14</sub>N<sub>0,37</sub> (11,2 GPa). A resposta elástica da superfície do revestimento TiC<sub>0,06</sub>N<sub>0,94</sub> é maior (285 GPa) do que no revestimento Ti/TiC<sub>0,14</sub>N<sub>0,37</sub> (186 GPa). Esta diferença dos valores de dureza e do módulo de Young, pode estar relacionada com as diferentes composições dos revestimentos, mais propriamente, a diferença das quantidades de C. O aumento do teor de C promove o aumento da densidade do revestimento durante o seu crescimento e da sua dureza.<sup>18</sup>



### 4.3. Espectrofotometria ótica

Para a medição das coordenadas de cor dos revestimentos Ti/TiC<sub>0,06</sub>N<sub>0,94</sub> e Ti/TiC<sub>0,14</sub>N<sub>0,37</sub>, foi usado um espectrofotómetro ótico manual. A tabela 12 regista os valores dos parâmetros L\*a\*b\* obtidos por espectrofotometria ótica das amostras de Ti/TiC<sub>0,06</sub>N<sub>0,94</sub> e Ti/TiC<sub>0,14</sub>N<sub>0,37</sub>. Todos os revestimentos depositados na PRIREV são sujeitos a um controlo de qualidade. Esta prática permite, detetar de forma rápida e pouco dispendiosa, revestimentos com parâmetros L\*a\*b\* diferentes daquilo que seria esperado.

**Tabela 12:** Parâmetros L\*a\*b\* obtidos por espectrofotometria ótica das amostras.

Amostras		L*	a*	b*
Ti/TiC <sub>0,06</sub> N <sub>0,94</sub>	Valor proposto	66,1	13,54	19,99
	Valor obtido	65,1	10,21	17,85
Ti/TiC <sub>0,14</sub> N <sub>0,37</sub>	Valor proposto	66,1	13,54	19,99
	Valor obtido	54,46	11,43	15,24

A tabela 12 mostra os valores recolhidos através do equipamento de espectrofotometria ótica. Um valor positivo de a\* corresponde ao vermelho enquanto um valor negativo corresponde ao verde. O parâmetro b\* positivo corresponde ao amarelo e o negativo corresponde ao azul. O parâmetro L\* corresponde à luminosidade. Este varia desde 0 até 100, onde o valor máximo representa a cor branca e o valor 0 corresponde ao negro. A amostra Ti/TiC<sub>0,06</sub>N<sub>0,94</sub> apresenta valores das coordenadas L\*a\*b\* muito próximos dos valores propostos e considerados pela PRIREV, o que demonstra que é um revestimento com boas propriedades de cor e brilho, no entanto, relativamente ao brilho (L\*=65,1), o valor deste parâmetro é praticamente igual ao proposto (L\*=66,1). Para a amostra de Ti/TiC<sub>0,14</sub>N<sub>0,37</sub> os valores dos parâmetros L\*a\*b\* têm um desfazamento comparado aos valores propostos (L\*=66,1), mostrando que de facto, este revestimento para além de ter uma tonalidade mais escura, apresenta falta de brilho (L\*=54,46). O controlo de qualidade na PRIREV é feito de uma forma muito rudimentar e rápida, através das Eq. 2-5, é feito um cálculo rápido e os valores resultantes permitem considerar o revestimento como **conforme** ou **não conforme**. Um revestimento não conforme é aquele que não está de acordo com as especificações do cliente sendo logo eliminado. A tabela 13 apresenta os valores das variações

de desvio da cor padrão dos parâmetros  $L^*a^*b^*$  e respectivo desvio total de cor das amostras Ti/TiC<sub>0,06</sub>N<sub>0,94</sub> e Ti/TiC<sub>0,14</sub>N<sub>0,37</sub> medidas pelo espectrofotômetro ótico.

**Tabela 13:** Variações de desvio da cor padrão e respectivo desvio total dos parâmetros  $L^*a^*b^*$

Parâmetros de cor	Revestimentos	
	Ti/TiC <sub>0,06</sub> N <sub>0,94</sub>	Ti/TiC <sub>0,14</sub> N <sub>0,37</sub>
$\Delta L^*$	-1	-8,64
$\Delta a^*$	-3,33	-2,11
$\Delta b^*$	-2,14	-4,75
$\Delta E^*$	4,08	10,08

Na tabela 13 estão representados os valores de  $\Delta L^*$ ,  $\Delta a^*$ ,  $\Delta b^*$  e  $\Delta E^*$  calculados pelas eq. 3-6 dos revestimentos de Ti/TiC<sub>0,06</sub>N<sub>0,94</sub> e Ti/TiC<sub>0,14</sub>N<sub>0,37</sub>. Quando o valor de  $\Delta E^*=5$  ou  $\Delta E^*>5$  as peças revestidas são consideradas não conformes sendo eliminadas ou reaproveitadas para serem novamente submetidas ao processo de deposição depois de serem decapadas. Para o revestimento de Ti/TiC<sub>0,14</sub>N<sub>0,37</sub>, o valor  $\Delta E^*=10,08$  mostrou ser o dobro daquilo que seria tolerado pela empresa fazendo com que não seja válido. A falta de brilho quando comparada ao revestimento Ti/TiC<sub>0,06</sub>N<sub>0,94</sub>, pode ser observada pelo elevado valor de  $\Delta L^*$ , uma vez que este parâmetro representa a diferença entre o valor de brilho proposto e o obtido, O revestimento Ti/TiC<sub>0,06</sub>N<sub>0,94</sub>, embora tendo um valor de  $\Delta E^*= 4,08$  é considerado conforme pela PRIREV.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] BAKHTIARI, A.; BERENJANI, I. - TEXTURE, MICROHARDNESS AND CORROSION RESISTANCE OF 316L STAINLESS STEEL. **Association of Metallurgical Engineers of Serbia**. 21:1 (2015) 1-5.
- [2] ABREU, H.; CARVALHO, S.; NETO, P.; SANTOS, R.; FREIRE, V.; SILVA, P.; TAVARES, S. - Deformation Induced Martensite in an AISI 301LN Stainless Steel: Characterization and Influence on Pitting Corrosion Resistance. **Materials Research**. 10: 4 (2007) 59-366.
- [3] DUARTE, M.; GODOY, C. - Mapeamento dos diferentes regimes de transição de desgaste do aço inoxidável austenítico AISI 316 L cementado a plasma. **Pós em Revista**. 10 (2015) 1-181. [Consult. 12 abril 2016]. Disponível em WWW.<URL: [http://blog.newtonpaiva.br/pos/e10-engm-01mapeamento-dos-diferentes-regimes-de-transicao-de-desgaste-do-aco-inoxidavelausteniticoaisi-316l-cementado-a-plasma/](http://blog.newtonpaiva.br/pos/e10-engm-01mapeamento-dos-diferentes-regimes-de-transicao-de-desgaste-do-aco-inoxidavel-austeniticoaisi-316l-cementado-a-plasma/) >.
- [4] KORHONEN, A. – Corrosion on thin hard PVD coatings. **Vacuum**. 45:10-11 (1994) 1031-1034.
- [5] LI, Y. QU, L. WANG, F. – The electrochemical corrosion behavior of TiN and (Ti,Al)N coatings in acid and salt solution. **Corrosion Science**. 45 (2003) 1367-1381.
- [6] RAUSCHENBACH, B.; GERLACH, J. – Texture development in titanium nitride films grown by low energy ion assisted deposition. **Crystal Research and Technology**. 35 (2000) 675-688.
- [7] SCHNEIDER, J.; VOEVODIN, A.; REBHOLZ, C.; MATTHEWS, A.; HOGG, J.; LEWIS, D.; IVES, M. – XRay diffraction investigations of magnetron sputtered TiCN coatings. **Surface and Coatings Technology**. 74-75 (1995) 312-319.
- [8] VILLACORTA, F. - **Basic Principles of X-ray Reflectivity in Thin Films**. Universidade de Northeastern. 2011. [Consult. 25 de outubro de 2016]. Disponível em WWW.<URL: [https://www.northeastern.edu/nanomagnetism/downloads/Basic%20Principles%20of%20X-ray%20Reflectivity%20in%20Thin%20Films%20-%20Felix%20Jimenez-villacorta%20\[Compatibility%20Mode\].pdf](https://www.northeastern.edu/nanomagnetism/downloads/Basic%20Principles%20of%20X-ray%20Reflectivity%20in%20Thin%20Films%20-%20Felix%20Jimenez-villacorta%20[Compatibility%20Mode].pdf)>.
- [9] ZHENG, J.; HAO, J.; XIAOQIANG, L.; GONG, Q.; LIU, W. – The plasma nitriding of Ti/TiCN multilayer films. **Applied Surface Science**. 268 (2013) 195-203.
- [10] TILBROOK, M.; PATON, D.; XIE, Z.; HOFFMAN, M. – Microstructural effects on indentation failure mechanisms coatings: Finite element simulations. **Acta Materialia**. 55:7 (2007) 2489-2501.
- [11] MATTOX, D. - **Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing: Film formation, Adhesion, Surface, Preparation and Contamination Control**. 1ª ed. New Jersey: Noyes Publications, 1998. 945 p.

- [12] TILLMANN, W.; MOMENI, S. – Tribological development of TiCN coatings by adjusting the flowing rate of reactive gases. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**. 90 (2016) 45-53.
- [13] KANGARLOU, H.; AGHGONBAD, M. - Deposition-rate dependence of optical properties of titanium nanolayer. **Ukrainian Journal of Physical Optics**. 13:1 (2012) 1-8.
- [14] Krumeich, F. - **Properties of Electrons, their Interactions with Matter and Applications in Electron Microscopy**. Zurich: Laboratory of Inorganic Chemistry. [Consult. 5 Julho de 2016]. Disponível em WWW.<<http://www.microscopy.ethz.ch/downloads/Interactions.pdf>>.]
- [15] SUN, Y.; LU, C.; YU, H. - **A study of TiN and TiCN based coatings on Ti and Ti6Al4V alloys**. University of Wollongong: Research online, 2014. 180 p. Tese de Doutorado.
- [16] STOUT, K. - **Development of methods for the characterization of roughness in three dimensions**. Commission of the European Communities. U.K.: The University of Birmingham, 1993.
- [17] ELSENER, B.; ROTA, A.; BOHNI, H. – Impedance study on the corrosion on PVD and CVD titanium nitride coatings. **Materials Science Forum**. 44-45 (1989) 29-38.
- [18] KARLSSON, L.; HULTMAN, L.; JOHANSSON, M.; SUNDGREN, J.; LJUNGCRANTZ, H.; - Growth, microstructure, and mechanical properties of arc evaporated  $TiC_xN_{1-x}$  ( $0 < x < 1$ ) films. **Surface and Coatings Technology**. 126:1 (2000) 1-14.



## **CAPÍTULO 5**

---

### **CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**



## 5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

### 5.1. Conclusões

O principal objetivo deste trabalho de tese de mestrado, centra-se em caracterizar os revestimentos  $Ti/TiC_xN_y$ , com diferentes espessuras, depositados (PVD) por evaporação por arco catódico em substratos de aço inox 316L. Com a análise dos difratogramas de DRX “bulk” e de baixo ângulo, consultando as fichas JCPDS, tentou-se identificar a composição dos dois revestimentos analisados. Nos difratogramas da amostra de menor espessura, a fase cristalina identificada foi  $TiC_{0,06}N_{0,94}$ , enquanto que, a fase cristalina identificada nas DRX do revestimento de maior espessura foi  $TiC_{0,14}N_{0,37}$ . Os DRX das amostras permitiram concluir que o revestimento  $Ti/TiC_{0,06}N_{0,94}$  apresentou uma orientação preferencial dos cristais no plano (200), enquanto que, o revestimento de  $Ti/TiC_{0,14}N_{0,37}$ , que não sofre um desgaste tão rápido comparativamente ao anterior, apresentou cristais com orientação preferencial no plano (111). Existem vários estudos onde provam que um revestimento depositado por PVD, a orientação preferencial no plano cristalino (200) contribui para uma melhor resistência mecânica (dureza, desgaste e adesão) quando comparado a revestimentos com uma orientação preferencial no plano cristalino (111).<sup>1,2</sup> Nas amostras analisadas neste trabalho, as conclusões tiradas por FORTUNA, COMBADIERE, et al.<sup>1,2</sup>, não podem ser consideradas, uma vez que, o revestimento  $Ti/TiC_{0,06}N_{0,94}$  aparentou ter uma orientação cristalina preferencial no plano (200) e apresentou um desgaste acentuado do que o revestimento  $Ti/TiC_{0,14}N_{0,37}$ , que tem uma orientação cristalina preferencial no plano (111). As amostras testadas com detergente foram analisadas por DRX. Este tipo de análise permitiu reforçar a ideia de que o revestimento  $Ti/TiC_{0,06}N_{0,94}$  sofreu um maior desgaste do que o revestimento  $Ti/TiC_{0,14}N_{0,37}$ , sendo no primeiro visível apenas os picos do substrato de aço inox 316 L. Por outro lado, as análises de DRX feitas a estas amostras permitiram reforçar a ideia de que os revestimentos  $Ti/TiC_xN_y$  produzidas na PRIREV, apresentam interface de Ti. As secções de fratura das amostras com revestimentos  $Ti/TiC_{0,06}N_{0,94}$  e  $Ti/TiC_{0,14}N_{0,37}$  permitiram medir as espessuras dos revestimentos, complementando os resultados obtidos por “calotest” que, para a amostra com menor espessura ( $Ti/TiC_{0,06}N_{0,94}$ ), foram inconclusivos uma vez que, a calote não apresentava qualidade para recolher as medições. O revestimento  $Ti/TiC_{0,06}N_{0,94}$ , tem de espessura 1,14  $\mu m$  e o revestimento  $Ti/TiC_{0,14}N_{0,37}$  tem uma espessura de 1,86  $\mu m$ . Para além da medição das espessuras, a secção de fratura permitiu ter uma ideia da microestrutura do revestimento. De acordo com o que foi descrito no capítulo 1, os revestimentos depositados por PVD, apresentaram uma microestrutura com crescimento colunar, no entanto, as microestruturas das amostras analisadas neste trabalho, não foram esclarecedoras sobre o tipo de crescimento



dos filmes. As micrografias obtidas por SEM comprovaram a existência de elevada rugosidade, com gotículas de dimensões variadas e cavidades espalhadas nas superfícies livres dos filmes, para a amostra com revestimento Ti/TiC<sub>0,14</sub>N<sub>0,37</sub> comparativamente à amostra com revestimento Ti/TiC<sub>0,06</sub>N<sub>0,94</sub>. Essa mesma rugosidade foi observada e medida nos ensaios por perfilometria ótica 3D. As diferenças das rugosidades entre as duas amostras, eventualmente, provocaram alteração da tonalidade e a falta de brilho do revestimento Ti/TiC<sub>0,14</sub>N<sub>0,37</sub>. Esta rugosidade poderá ter sido provocada pelo próprio método utilizado para a deposição dos filmes. Para contornar esta situação e mantendo uma espessura maior nos revestimentos, seria importante tentar eliminar as gotículas depositadas sobre a superfície desses mesmos revestimentos. Através da nanoindentação foram calculados os valores de dureza dos dois revestimentos. O revestimento com menor quantidade de carbono, Ti/TiC<sub>0,06</sub>N<sub>0,94</sub> apresentou uma dureza de 7,2 GPa enquanto que o revestimento com maior quantidade de C, Ti/TiC<sub>0,14</sub>N<sub>0,37</sub>, apresentou um valor de dureza de 11,2 GPa. O teste de cor através do espectrofotômetro ótico permitiu provar que o revestimento que apresentava fracas propriedades de cor e brilho (Ti/TiC<sub>0,14</sub>N<sub>0,37</sub>), tinha parâmetros  $L^*a^*b^*$  diferentes dos propostos pela PRIREV. Em suma, o revestimento usado normalmente pela PRIREV (Ti/TiC<sub>0,06</sub>N<sub>0,94</sub>) apresentou uma espessura baixa resultando num desgaste mais rápido do revestimento do que o desgaste existente na amostra de maior espessura (Ti/TiC<sub>0,14</sub>N<sub>0,37</sub>). O revestimento Ti/TiC<sub>0,06</sub>N<sub>0,94</sub> quando submetido à lavagem com detergente, apresentou desgaste evidente. As micrografias mostraram que na superfície livre do revestimento ainda são visíveis algumas gotículas “agarradas” à superfície do revestimento, compostas maioritariamente por Ti. O revestimento de Ti/TiC<sub>0,14</sub>N<sub>0,37</sub> não apresentou um desgaste tão significativo a olho nu, no entanto, através da análise das micrografias foi possível observar que o revestimento ficou deteriorado. Em suma, o aumento das espessuras dos revestimentos Ti/TiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>, provocou a alteração das propriedades decorativas, cor e brilho dos filmes, uma vez que, a composição inicial do revestimento (Ti/TiC<sub>0,06</sub>N<sub>0,94</sub>) foi alterada (Ti/TiC<sub>0,14</sub>N<sub>0,37</sub>).

## **5.2. Sugestões para trabalhos futuros**

Os resultados obtidos neste trabalho não foram suficientes para identificar quais os parâmetros de deposição responsáveis pela modificação das propriedades decorativas dos revestimentos Ti/TiC<sub>0,06</sub>N<sub>0,94</sub> e Ti/TiC<sub>0,14</sub>N<sub>0,37</sub>. O estudo dos revestimentos analisados poderá ser complementado com outras análises tais como:

- Difração de raios-X de baixo ângulo - análise de tensões nos revestimentos.

- Espectroscopia Raman - análise de fases, grau de cristalinidade e tensões em revestimentos.

- XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) ou ESCA (“electron spectroscopy for chemical analysis” ou Espectroscopia de elétrons para análise química) - análise quantitativa de elementos e de compostos químicos presentes nas superfícies e em profundidade.

Análise de propriedades mecânicas

- Teste de aderência (“scratch test”) - para testar a aderência dos revestimentos.

- Retrodispersão de Rutherford (RBS) – determinar a composição química dos revestimentos.

Para além das análises complementares, seria interessante reproduzir estes revestimentos por uma outra técnica de PVD, como por exemplo, “sputtering” ou tentar modificar o sistema de evaporação por arco catódico com a incorporação de um sistema de filtro para as gotículas, uma vez que, sendo as gotículas constituídas por elementos pertencentes aos revestimentos, apresentam carga e, ao aplicar um campo eletromagnético, estas partículas são orientadas por um caminho secundário em vez de irem diretamente para o substrato. Este tipo de procedimento já foi posto em prática por alguns autores, mostrando bons resultados, dos quais se destaca o exemplo da deposição filtrada por evaporação por arco catódico dos revestimentos Ti-Si-C-N.<sup>3</sup> O controlo dos parâmetros de deposição, é também, algo que seria interessante de estudar, focando o objetivo de aumentar a espessura do revestimento Ti/TiC<sub>0,06</sub>N<sub>0,94</sub> sem que a sua composição seja alterada. Se a composição se mantiver, a probabilidade de se produzir revestimentos com propriedades de cor e brilho próximas do revestimento original, é maior. O teste de lavagem por detergente mostrou-se interessante e seria vantajoso aprofundar, uma vez que, vários autores<sup>4-7</sup> estudaram o comportamento dos revestimentos depositados por PVD em ambientes corrosivos. A implementação de um sistema que permita eliminar as gotículas envolve custos, contudo, para além deste sistema seria importante ter em conta algumas hipóteses fáceis de serem aplicadas e testadas. Assim sendo, seria interessante alterar a corrente do arco (reduzindo-a), alterar as pressões dos gases, aumentar a distância entre as peças e os cátodos de Ti e alterar as temperaturas de deposição. O estudo dos filmes de TiN e TiC poderá permitir retirar conclusões acerca do comportamento dos carbonos e dos azotos nos revestimentos de TiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>. Assim sendo, seria de extrema importância direcionar um estudo para estes dois revestimentos que servem como base ao revestimento de TiCN. Para ser possível retirar alguma conclusão relativamente à influência dos parâmetros de deposição, seria importante depositar os revestimentos de TiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub> alterando apenas um parâmetro de cada vez, nomeadamente, o tempo, temperatura, pressão de vácuo pressão de

gases, corrente de arco e BIAS. Por outro lado, seria também importante obter filmes com uma variação considerável de espessuras e também de rugosidades (variação das gotículas depositadas nas superfícies dos revestimentos).

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] FORTUNA, S.; SHARKEEV, Y.; PERRY, A.; MATOSSIAN, J.; SHULEPOV, I. – Microstructural features of wear-resistant titanium nitride coatings deposited by different methods. **Thin Solid Films**. 377-378 (2000) 512-517.
- [2] COMBADIÈRE, L. MACHET, J. – Reactive magnetron sputtering deposition of TiN films – influence of substrate temperature on the mechanical properties of the films. **Surface and Coatings Technology**. 88 (1997) 28-37.
- [3] Eriksson, A.; ZHIRKOV, I.; OKS, E.; ROSEN, O. - Effect of N<sub>2</sub> and Ar gas on DC arc plasma generation and film composition from Ti-Al compound cathodes. **Journal of Applied Physics**. 117 (2015) 213-301.
- [4] LIU, C.; LEYLAND, A.; BI, Q.; MATTHEWS, A.- Corrosion resistance of multi-layered plasma assisted physical vapour deposition TiN and CrN coatings. **Surface and Coatings Technology**. 141:23 (2001) 164-173.
- [5] LIU, C.; LEYLAND, A.; BI, Q.; LEYLAND, A. - An Electrochemical impedance spectroscopy study of the corrosion behaviour of PVD coated steels in 0,5NNaCl aqueous solution. Part I. Establishment of equivalent circuits for EIS data modelling. **Corrosion Science**. 45:6 (2003) 1243-1256.
- [6] ELSENER, B.; ROTA, A.; BOHNI, H. – Impedance study on the corrosion of PVD and CVD titanium nitride coatings. **Materials Science Forum**. 44-45 (1989) 29-38.
- [7] YANG, D.; LIU, C.; LIU, X.; QI, M.; GUOQIANG, L. – EIS diagnosis on the corrosion behaviour of TiN coated NiTi surgical alloy. **Current Applied Physics**. 5:5 (2005) 417-421.



# ANEXOS

---



## Anexo A1– Ficha padrão JCPDS do aço inox 316 L

04-019-2390

Apr 28, 2016 3:10 PM (jbastos)

Status Primary QM: Indexed Pressure/Temperature: Ambient Chemical Formula: Cr<sub>0.10</sub>Fe<sub>0.65</sub>Ni<sub>0.25</sub>  
 Empirical Formula: Cr<sub>0.1</sub>Fe<sub>0.65</sub>Ni<sub>0.25</sub> Weight %: Cr<sub>9.26</sub>Fe<sub>64.62</sub>Ni<sub>26.12</sub>  
 Atomic %: Cr<sub>10.00</sub>Fe<sub>65.00</sub>Ni<sub>25.00</sub> Compound Name: Chromium Iron Nickel

Radiation: CuKα1 λ: 1.5406 Å d-Spacing: Calculated Intensity: Calculated I/Ic: 7.75 I/Ic - ND: 1.55

SYS: Cubic SPGR: Fm-3m (225)

Author's Cell [ AuthCell a: 3.592 Å AuthCell Vol: 46.35 Å<sup>3</sup> AuthCell Z: 4.00 AuthCell MoVol: 11.59 ]  
 Density [ Dcalc: 8.051 g/cm<sup>3</sup> Dstruc: 8.05 g/cm<sup>3</sup> ] SS/FOM: F(8) = 999.9(0.0001, 8)  
 Temp: 298.0 K (Ambient temperature assigned by ICDD editor)

Space Group: Fm-3m (225) Molecular Weight: 56.18

Crystal Data [ XtlCell a: 3.592 Å XtlCell b: 3.592 Å XtlCell c: 3.592 Å XtlCell α: 90.00°

XtlCell β: 90.00° XtlCell γ: 90.00° XtlCell Vol: 46.35 Å<sup>3</sup> XtlCell Z: 4.00 ]

Crystal Data Axial Ratio [ a/b: 1.000 c/b: 1.000 ]

Reduced Cell [ RedCell a: 2.540 Å RedCell b: 2.540 Å RedCell c: 2.540 Å RedCell α: 60.00°

RedCell β: 60.00° RedCell γ: 60.00° RedCell Vol: 11.59 Å<sup>3</sup> ]

Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric

SG Symmetry Operators:

Seq	Operator	Seq	Operator	Seq	Operator	Seq	Operator	Seq	Operator	Seq	Operator		
1	x,y,z	8	-x,-z,-y	15	z,-x,-y	22	-y,x,z	29	-y,z,-x	36	z,-y,x	43	-x,-z,y
2	-x,-y,-z	9	y,x,z	16	-z,x,y	23	z,-y,-x	30	y,-z,x	37	-x,-y,z	44	x,z,-y
3	z,x,y	10	-y,-x,-z	17	y,-z,-x	24	-z,y,x	31	-x,z,-y	38	x,y,-z	45	-y,-x,z
4	-z,-x,-y	11	z,y,x	18	-y,z,x	25	-x,y,-z	32	x,-z,y	39	-z,-x,y	46	y,x,-z
5	y,z,x	12	-z,-y,-x	19	x,-z,-y	26	x,-y,z	33	-y,x,-z	40	z,x,-y	47	-z,-y,x
6	-y,-z,-x	13	x,-y,-z	20	-x,z,y	27	-z,x,-y	34	y,-x,z	41	-y,-z,x	48	z,y,-x
7	x,z,y	14	-x,y,z	21	y,-x,-z	28	z,-x,y	35	-z,y,-x	42	y,z,-x		

Atomic Coordinates:

Atom	Num	Wyckoff	Symmetry	x	y	z	SOF	IDP	AET
Fe	1	4a	m-3m	0.0	0.0	0.0	0.65		
Ni	2	4a	m-3m	0.0	0.0	0.0	0.25		
Cr	3	4a	m-3m	0.0	0.0	0.0	0.1		

Subfile(s): Inorganic, Metals & Alloys LPF Prototype Structure [Formula Order]: Cu<sub>1</sub>cF<sub>4</sub>,225

LPF Prototype Structure [Alpha Order]: Cu<sub>1</sub>cF<sub>4</sub>,225 Pearson Symbol: cF4.00 Entry Date: 09/01/2015

References:

Type	DOI	Reference
Primary Reference		Calculated from LPF using POWD-12++.
Structure		"Mossbauer and structural studies of Fe <sub>0.75</sub> Ni <sub>0.25-x</sub> Cr <sub>x</sub> and Fe <sub>0.65</sub> Ni <sub>0.35-x</sub> Cr <sub>x</sub> alloy systems". Nammas S., Al Omari I.A., Mahmood S.H. J. Alloys Compd. 353, 53,59 (2003).

LPF Collection Code: 1413726. Sample Preparation: Compound Preparation: arc-melted, re-melted 4-5 times. ATMOSPHERE: flowing argon. Minor Warning: No e.s.d reported/abstracted on the cell dimension. No R factors reported/abstracted. Minor warning from the LPF Editor exist. LPF Editor Comment: editor deduced probable site occupation from nominal composition. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

d-Spacings (8) - Cr<sub>0.10</sub>Fe<sub>0.65</sub>Ni<sub>0.25</sub> - 04-019-2390 (Stick, Fixed Slit Intensity) - Cu Kα1 1.54056 Å

2θ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*	2θ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*	2θ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*
43.8073	2.073840	999	1	1	1		90.8896	1.083030	184	3	1	1		138.3713	0.824081	88	3	3	1	
50.7938	1.798000	423	2	0	0		95.9502	1.038920	45	2	2	2		147.0804	0.803198	83	4	2	0	
74.8793	1.269960	176	2	2	0		116.1349	0.898000	20	4	0	0								



## Anexo A2 – Ficha padrão JCPDS do Ti

00-044-1294

Apr 4, 2016 7:57 PM (jbastos)

Status Primary QM: Star Pressure/Temperature: Ambient Chemical Formula: Ti  
 Empirical Formula: Ti Weight %: Ti100.00 Atomic %: Ti100.00 Compound Name: Titanium  
 Mineral Name: Titanium, syn

Radiation: CuK $\alpha$ 1  $\lambda$ : 1.5406 Å Filter: Graph Mono d-Spacing: Diff. Cutoff: 15.00  
 Intensity: Diffractometer  $\theta/\lambda$ : 0.9

SYS: Hexagonal SPGR: P63/mmc (194)  
 Author's Cell [ AuthCell a: 2.9505(1) Å AuthCell c: 4.6826(3) Å AuthCell Vol: 35.30 Å<sup>3</sup> AuthCell Z: 2.00  
 AuthCell MolVol: 17.65 ] Author's Cell Axial Ratio [ c/a: 1.587 ] Density [ Dcalc: 4.508 g/cm<sup>3</sup> ]  
 SS/FOM: F(17) = 414.4(0.0024, 17) Temp: 298.0 K (Ambient temperature assigned by ICDD editor) Color: Gray

Space Group: P63/mmc (194) Molecular Weight: 47.90  
 Crystal Data [ XtlCell a: 2.951 Å XtlCell b: 2.951 Å XtlCell c: 4.683 Å XtlCell  $\alpha$ : 90.00°  
 XtlCell  $\beta$ : 90.00° XtlCell  $\gamma$ : 120.00° XtlCell Vol: 35.30 Å<sup>3</sup> XtlCell Z: 2.00 ]  
 Crystal Data Axial Ratio [ c/a: 1.587 a/b: 1.000 c/b: 1.587 ]  
 Reduced Cell [ RedCell a: 2.950 Å RedCell b: 2.951 Å RedCell c: 4.683 Å RedCell  $\alpha$ : 90.00°  
 RedCell  $\beta$ : 90.00° RedCell  $\gamma$ : 120.00° RedCell Vol: 35.30 Å<sup>3</sup> ]

Atomic parameters are cross-referenced from PDF entry 04-011-9045

Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric

SG Symmetry Operators:

Seq	Operator	Seq	Operator	Seq	Operator	Seq	Operator	Seq	Operator	Seq	Operator
1	x,y,z	5	-x+y,-x,z	9	x,x-y,z	13	-x,-y,z+1/2	17	x-y,x,z+1/2	21	-x,-x+y,z+1/2
2	-x,-y,-z	6	x-y,x,-z	10	-x,-x+y,-z	14	x,y,-z+1/2	18	-x+y,-x,-z+1/2	22	x,x-y,-z+1/2
3	-y,x,y,z	7	-y,-x,z	11	-x+y,y,z	15	y,-x+y,z+1/2	19	y,x,z+1/2	23	x-y,-y,z+1/2
4	y,-x+y,-z	8	y,x,-z	12	x-y,-y,-z	16	-y,x-y,-z+1/2	20	-y,-x,-z+1/2	24	-x+y,y,-z+1/2

Atomic Coordinates:

Atom	Num	Wyckoff	Symmetry	x	y	z	SOF	IDP	AET
Ti	1	2c	-6m2	0.33333	0.66666	0.25	1.0		

Subfile(s): Common Phase, Explosive, Forensic, Hydrogen Storage Materials, Inorganic, Metals & Alloys, Mineral Related (Mineral, Synthetic)

Prototype Structure [Formula Order]: Mg Prototype Structure [Alpha Order]: Mg

LPF Prototype Structure [Formula Order]: Mg,hP2,194 LPF Prototype Structure [Alpha Order]: Mg,hP2,194

Pearson Symbol: hP2.00

Cross-Ref PDF #'s: 00-005-0882 (Alternate), ✓ 04-001-8963 (Primary), ✓ 04-002-2539 (Alternate), ✓ 04-002-5384 (Alternate), ✓ 04-003-2226 (Alternate), ✓ 04-003-5531 (Alternate), ✓ 04-003-5533 (Alternate), ✓ 04-003-5550 (Alternate), ✓ 04-003-5575 (Alternate), ✓ 04-003-5577 (Alternate), ✓ 04-003-7293 (Alternate), ✓ 04-004-3071 (Alternate), ✓ 04-004-4447 (Alternate), ✓ 04-004-7831 (Alternate), ✓ 04-004-8480 (Alternate), ✓ 04-004-8487 (Alternate), ✓ 04-004-9042 (Alternate), ✓ 04-004-9158 (Alternate), ✓ 04-005-7594 (Alternate), ✓ 04-005-7841 (Alternate), ✓ 04-006-2824 (Alternate), ✓ 04-006-8380 (Alternate), ✓ 04-007-9313 (Alternate), ✓ 04-007-9759 (Alternate), ✓ 04-008-1385 (Alternate), ✓ 04-011-9045 (Alternate)

CAS Number - PR: 7440-32-6 Entry Date: 09/01/1994

References:

Type	DOI	Reference
Primary Reference		Saller, R., McCarthy, G., North Dakota State University, Fargo, North Dakota, USA. ICDD Grant-in-Aid (1993).
Crystal Structure		Crystal Structure Source: LPF.

Database Comments: Additional Patterns: Validated by calculated pattern. To replace 00-005-0882. Color: Gray. General Comments: Average relative standard deviation in intensity of the ten strongest reflections for three specimen mounts = 8.7%. Component of pyrotechnic boom powders. Sample Source or Locality: Sample was obtained from A.D. Mackay Inc. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

d-Spacings (17) - Ti - 00-044-1294 (Stick, Fixed Silt Intensity) - Cu K $\alpha$ 1 1.54056 Å

2 $\theta$ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*	2 $\theta$ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*	2 $\theta$ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*
35.0930	2.555000	25	1	0	0		74.1574	1.277600	1	2	0	0		102.3607	0.988650	2	2	0	3	
38.4209	2.341000	30	0	0	2		75.2184	1.248100	9	1	1	2		105.7979	0.965780	1	2	1	0	
40.1702	2.243000	100	1	0	1		77.3679	1.232400	6	2	0	1		109.0417	0.945910	4	2	1	1	
53.0040	1.726200	13	1	0	2		82.2898	1.170700	1	0	0	4		114.2783	0.917010	3	1	1	4	
62.9488	1.475300	11	1	1	0		85.7594	1.121500	1	2	0	2		119.2556	0.892810	1	2	1	2	
70.6605	1.332000	11	1	0	3		92.7288	1.054300	1	1	0	4								

Anexo A3 – Ficha padrão JCPDS do TiC<sub>0,06</sub>N<sub>0,94</sub>

04-015-0335

Mar 15, 2016 7:19 PM (jbastos)

Status Primary QM: Indexed Pressure/Temperature: Ambient Chemical Formula: Ti C<sub>0.06</sub> N<sub>0.94</sub>  
 Empirical Formula: C<sub>0.08</sub> N<sub>0.94</sub> Ti Weight %: C1.17 N21.32 Ti77.52 Atomic %: C3.00 N47.00 Ti50.00  
 Compound Name: Titanium Carbide Nitride

Radiation: CuKα1 λ: 1.5406 Å d-Spacing: Calculated Intensity: Calculated I/c: 4.05 I/c - ND: 2.34

SYS: Cubic SPGR: Fm-3m (225)  
 Author's Cell [ AuthCell a: 4.247 Å AuthCell Vol: 76.60 Å<sup>3</sup> AuthCell Z: 4.00 AuthCell MolVol: 19.15 ]  
 Density [ Dcalc: 5.357 g/cm<sup>3</sup> Dstruc: 5.36 g/cm<sup>3</sup> ] SS/FOM: F(10) = 999.9(0.0004, 10)  
 Temp: 299.0 K (Ambient temperature assigned by ICDD editor)

Space Group: Fm-3m (225) Molecular Weight: 81.79  
 Crystal Data [ XtlCell a: 4.247 Å XtlCell b: 4.247 Å XtlCell c: 4.247 Å XtlCell α: 90.00°  
 XtlCell β: 90.00° XtlCell γ: 90.00° XtlCell Vol: 76.60 Å<sup>3</sup> XtlCell Z: 4.00 ]  
 Crystal Data Axial Ratio [ a/b: 1.000 c/b: 1.000 ]  
 Reduced Cell [ RedCell a: 3.003 Å RedCell b: 3.003 Å RedCell c: 3.003 Å RedCell α: 60.00°  
 RedCell β: 60.00° RedCell γ: 60.00° RedCell Vol: 19.15 Å<sup>3</sup> ]

Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric

5G Symmetry Operators:

Seq	Operator	Seq	Operator	Seq	Operator	Seq	Operator	Seq	Operator
1	x,y,z	8	-x,-z,-y	15	z,-x,-y	22	-y,x,z	29	-y,z,-x
2	-x,-y,-z	9	y,x,z	16	-z,x,y	23	z,-y,-x	30	y,-z,x
3	z,x,y	10	-y,-x,-z	17	y,-z,-x	24	-z,y,x	31	-x,-z,-y
4	-z,-x,-y	11	z,y,x	18	-y,z,x	25	-x,y,-z	32	x,-z,y
5	y,z,x	12	-z,-y,-x	19	x,-z,-y	26	x,-y,z	33	-y,x,-z
6	-y,-z,-x	13	x,-y,-z	20	-x,z,y	27	-z,x,-y	34	y,-x,z
7	x,z,y	14	-x,y,z	21	y,-x,-z	28	z,-x,y	35	-z,y,-x
36	z,-y,x	43	-x,-z,y	37	-x,-y,z	44	x,z,-y	38	x,y,-z
39	-z,-x,y	45	-y,-x,z	40	z,x,-y	46	y,x,-z	41	-y,-z,x
42	y,z,-x	47	-z,-y,x	48	z,y,-x				

Atomic Coordinates:

Atom	Num	Wyckoff	Symmetry	x	y	z	SOF	IDP	AET
Ti	1	4a	m-3m	0.0	0.0	0.0	1.0		
N	2	4b	m-3m	0.5	0.5	0.5	0.94		
C	3	4b	m-3m	0.5	0.5	0.5	0.06		

Subfile(s): Inorganic, Metals & Alloys LPF Prototype Structure [Formula Order]: Na Cl<sub>2</sub>cF<sub>8</sub>,225

LPF Prototype Structure [Alpha Order]: Cl Na<sub>2</sub>cF<sub>8</sub>,225 Pearson Symbol: cF<sub>8</sub>.00

Cross-Ref PDF #'s: 01-076-2484 (Related Phase) Entry Date: 09/01/2011

References:

Type	DOI	Reference
Primary Reference		Calculated from LPF using POWD-12++.
Structure		"Dynamically controlled formation of TiN by combustion of Ti in air". Liu G., Chen K., Zhou H., Ran K., Jin H., Ferreira J.M.F. <i>J. Am. Ceram. Soc.</i> 90, 2918,2925 (2007).

Database Comments: LPF Collection Code: 1924078. Sample Preparation: Compound Preparation: ball-milled for 8 h, heated at 1612 K. CRUCIBLE: graphite. ATMOSPHERE: nitrogen. Minor Warning: No R factors reported/abstracted. No e.s.d reported/abstracted on the cell dimension. LPF Editor Comment: editor deduced probable site occupation from nominal composition. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

d-Spacings (10) - Ti C<sub>0.06</sub> N<sub>0.94</sub> - 04-015-0335 (Stick, Fixed Silt Intensity) - Cu Kα1 1.54056 Å

2θ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*	2θ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*	2θ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*
36.6181	2.452010	724	1	1	1		77.8477	1.226000	117	2	2	2		125.3782	0.866915	99	4	2	2	
42.5372	2.123500	999	2	0	0		93.0178	1.061750	45	4	0	0		140.9266	0.817336	54	5	1	1	
61.7268	1.501540	459	2	2	0		104.4785	0.974329	58	3	3	1								
73.9601	1.280520	179	3	1	1		108.4096	0.949668	122	4	2	0								

Anexo A4 – Fichas padrão JCPDS do TiC<sub>0,14</sub>N<sub>0,37</sub>

04-006-1737

Mar 15, 2016 7:16 PM (jbastos)

Status Primary QM: Indexed Pressure/Temperature: Ambient Chemical Formula: Ti C<sub>0.14</sub> N<sub>0.37</sub>  
 Empirical Formula: C<sub>0.14</sub> N<sub>0.37</sub> Ti Weight %: C3.07 N9.47 Ti87.46 Atomic %: C9.27 N24.50 Ti86.23  
 ANX: NO2 Compound Name: Titanium Carbide Nitride

Radiation: CuKα1 λ: 1.5406 Å d-Spacing: Calculated Intensity: Calculated I/c: 4.64 I/c - ND: 1.01

SYS: Cubic SPGR: Fm-3m (225)  
 Author's Cell [ AuthCell a: 4.2545 Å AuthCell Vol: 77.01 Å<sup>3</sup> AuthCell Z: 4.00 AuthCell MolVol: 19.25 ]  
 Density [ Dcalc: 4.723 g/cm<sup>3</sup> Dstruc: 4.72 g/cm<sup>3</sup> ] SS/FOM: F(10) = 999.9(0.0003, 10)  
 Temp: 299.0 K (Ambient temperature assigned by ICDD editor)

Space Group: Fm-3m (225) Molecular Weight: 54.78  
 Crystal Data [ XtlCell a: 4.254 Å XtlCell b: 4.254 Å XtlCell c: 4.254 Å XtlCell α: 90.00°  
 XtlCell β: 90.00° XtlCell γ: 90.00° XtlCell Vol: 77.01 Å<sup>3</sup> XtlCell Z: 4.00 ]  
 Crystal Data Axial Ratio [ a/b: 1.000 c/b: 1.000 ]  
 Reduced Cell [ RedCell a: 3.008 Å RedCell b: 3.008 Å RedCell c: 3.008 Å RedCell α: 60.00°  
 RedCell β: 60.00° RedCell γ: 60.00° RedCell Vol: 19.25 Å<sup>3</sup> ]

Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric

SG Symmetry Operators:

Seq	Operator	Seq	Operator	Seq	Operator	Seq	Operator	Seq	Operator	Seq	Operator	Seq	Operator
1	x,y,z	8	-x,-z,-y	15	z,-x,-y	22	-y,x,z	29	-y,z,-x	36	z,-y,x	43	-x,-z,y
2	-x,-y,-z	9	y,x,z	16	-z,x,y	23	z,-y,-x	30	y,-z,x	37	-x,-y,z	44	x,z,-y
3	z,x,y	10	-y,-x,-z	17	y,-z,-x	24	-z,y,x	31	-x,z,-y	38	x,y,-z	45	-y,-x,z
4	-z,-x,-y	11	z,y,x	18	-y,z,x	25	-x,y,-z	32	x,-z,y	39	-z,-x,y	46	y,x,-z
5	y,z,x	12	-z,-y,-x	19	x,-z,-y	26	x,-y,z	33	-y,x,-z	40	z,x,-y	47	-z,-y,x
6	-y,-z,-x	13	x,-y,-z	20	-x,z,y	27	-z,x,-y	34	y,-x,z	41	-y,-z,x	48	z,y,-x
7	x,z,y	14	-x,y,z	21	y,-x,-z	28	z,-x,y	35	-z,y,-x	42	y,z,-x		

Atomic Coordinates:

Atom	Num	Wyckoff	Symmetry	x	y	z	SOF	IDP	AET
C	1	4b	m-3m	0.5	0.5	0.5	0.1377		6-a
Ti	2	4a	m-3m	0.0	0.0	0.0	1.0		6-a
N	3	4b	m-3m	0.5	0.5	0.5	0.3723		6-a

Subfile(s): Inorganic, Metals & Alloys Prototype Structure [Formula Order]: Na Cl  
 Prototype Structure [Alpha Order]: Cl Na LPF Prototype Structure [Formula Order]: Na Cl,cF8,225  
 LPF Prototype Structure [Alpha Order]: Cl Na,cF8,225 Pearson Symbol: cF8.04 Entry Date: 09/01/2005  
 Last Modification Date: 09/01/2011 Last Modifications: Reflections

References:

Type DOI Reference

Primary Reference Calculated from LPF using POWD-12++.

Structure "REGION OF HOMOGENEITY, DEGREE OF COMPLETENESS, AND CONCENTRATION DEPENDENCE OF LATTICE CONSTANTS OF CUBIC TITANIUM CARBONITRIDE". Mitrofanov B.V., Zainulin Y.G., Alyamovskii S.I., Shvelkin G.P. Inorg. Mater. (Engl. Transl.) 10, 640 (1974).

Database Comments: ANX: NO2. LPF Collection Code: 552544. Sample Preparation: Compound Preparation: powder metallurgical technique. Minor Warning: No e.s.d reported/abstracted on the cell dimension. No R factor reported/abstracted. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

d-Spacings (10) - Ti C<sub>0.14</sub> N<sub>0.37</sub> - 04-006-1737 (Stick, Fixed Silt Intensity) - Cu Kα1 1.54056 Å

2θ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*	2θ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*	2θ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*
36.5512	2.456340	900	1	1	1		77.6843	1.228170	94	2	2	2		124.9883	0.868446	80	4	2	2	
42.4686	2.127250	773	2	0	0		92.8057	1.063620	37	4	0	0		140.3614	0.818779	66	5	1	1	
61.6062	1.504190	364	2	2	0		104.2182	0.976049	71	3	3	1								
73.8081	1.282780	226	3	1	1		108.1300	0.951335	98	4	2	0								