



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS (P²CEM)

VAGNER FONTES GONÇALVES SOARES

DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS TIPO MULTICAMADAS Cr/TiN
COM DIFERENTES ARQUITETURAS
E ESTUDO DE ESTRUTURA, PROPRIEDADES TRIBOLÓGICAS,
RESISTÊNCIA À OXIDAÇÃO E À CORROSÃO.

Orientador: Eduardo Kirinus Tentardini

SÃO CRISTÓVÃO - SE - BRASIL
AGOSTO DE 2020

**DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS TIPO MULTICAMADAS Cr/TiN COM
DIFERENTES ARQUITETURAS
E ESTUDO DE ESTRUTURA, PROPRIEDADES TRIBOLÓGICAS,
RESISTÊNCIA À OXIDAÇÃO E À CORROSÃO.**

.

Vagner Fontes Gonçalves Soares

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE
DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS
DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE
SERGIPE COMO PARTE DOS REQUISITOS
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO
GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS E
ENGENHARIA DE MATERIAIS.

Orientador: Eduardo Kirinus Tentardini

SÃO CRISTÓVÃO – SE - BRASIL

AGOSTO DE 2020

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE

S676d Soares, Vagner Fontes Gonçalves
Deposição de filmes finos tipo multicamadas Cr/TiN com diferentes arquiteturas e estudo de estrutura, propriedades tribológicas, resistência à oxidação e à corrosão / Vagner Fontes Gonçalves Soares ; orientador Eduardo Kirinus Tentardini. - São Cristóvão, 2020.
109 f.: il.

Tese (doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) –
Universidade Federal de Sergipe, 2020.

1. Ciência dos materiais. 2. Compostos de cromo. 3. Oxidação. 4. Filmes finos. 5. Corrosão e anticorrosivos. I. Tentardini, Eduardo Kirinus orient. II. Título.

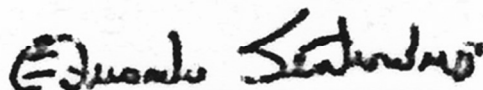
CDU 66.017

**DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS TIPO MULTICAMADAS Cr/TiN COM
DIFERENTES ARQUITETURAS E ESTUDO DE ESTRUTURA, PROPRIEDADES
TRIBOLÓGICAS, RESISTÊNCIA À OXIDAÇÃO E À CORROSÃO.**

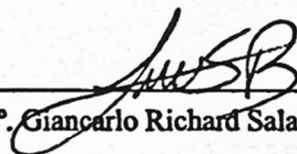
Vagner Fontes Gonçalves Soares

**TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-
GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE COMO PARTE DOS REQUISITOS
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS.**

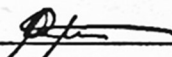
Aprovada por:



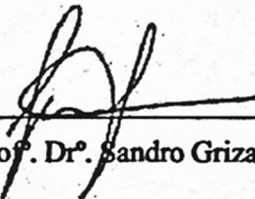
Prof.º Dr.º Eduardo Kirinus Tentardini



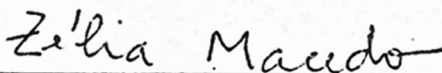
Prof.º Dr.º Giancarlo Richard Salazar Banda



Prof.º Dr.º Marcelo Andrade Macedo



Prof.º Dr.º Sandro Griza



Prof.º Dr.º Zélia Soares Macedo

SÃO CRISTÓVÃO - SE - BRASIL

AGOSTO DE 2020

*Ao Amor,
Espírito nobre que nos coincide e purifica
transfigurando as impossibilidades
em súbitos sopros de avivamento.*

AGRADECIMENTOS

O início, o meio e o fim deste trabalho carregam uma série de personagens que, considerados os variados campos de influência, tornaram-se todos protagonistas. Iniciei o doutorado logo após sair de um mosteiro e fiquei surpreso ao descobrir que eu não estava sem Mestre. Sim... meu orientador Dr. Eduardo Tentardini foi aquele que me guiou por todo esse tempo com carinho, confiança, paciência, exigência, desafios e estímulos, criando um ambiente propício para o meu desenvolvimento profissional e humano; um instrumento de Deus para mim. Muitíssimo obrigado, professor!

Agradeço aos meus pais que tanto torceram com fé, esperança e amor para o meu ingresso no doutorado. Foram vocês, Pai e Mãe, que me deram as primeiras palavras de estímulo, ajudaram com a primeira mudança para Aracaju, que me presentearam com o *laptop* do qual escrevo e com a educação necessária para que eu chegasse aqui. Concluir esse doutorado é também uma humilde forma de retribuir-lhes tudo o que são para mim.

Agradeço aos meus irmãos, Jeferson, Taty e Vanessa, que de variadas formas contribuíram para a conclusão desse curso. Seja com as expectativas, com o orgulho de me apresentar aos amigos ou com a companhia dos finais de semana que renova a energia para os dias de labuta. Essa conquista é de toda a família!

E por falar em família... como tenho que agradecer a você, Tábita, minha amadíssima esposa! Como foi essencial para a conclusão desse trabalho todo o seu apoio emocional. Namorar, noivar e casar em meio ao doutorado foi difícil, mas tudo tornou esse período mais gostoso. Obrigado por colher meus sorrisos, minhas lágrimas e meus medos. Com você sou mais humano. Por você, mais profissional. E fico encantado a todo instante com a Boa Nova que me deu! *Bendito seja o fruto do seu ventre*, que é a quem agradeço agora. Estou certo de que os caminhos na vida são uma simbiose e é com muita Graça que posso chegar ao fim do doutorado gritando ao mundo “sou pai!”. Agora eu é que devo ser o Mestre; eu é que irei guiar.

Tenho também muitos amigos pessoais que me estimularam nessa caminhada, dentre os quais destaco Leila como aquela providência divina que não me deixou olhar para trás. Obrigado por ter sempre a palavra certa no momento certo, minha amiga.

Agradeço aos meus colegas de pesquisa que tanto me ajudaram nesses 4 anos: Daniel, André, Givanilson, Pedro, Renata, Ediomar, Lucas e Luís. Também o secretário

mais eficiente do mundo Edinaldo e todos os professores do P²CEM, em especial Zélia pela orientação nas bancas de Pesquisa. Vê-los simplesmente passar pelos corredores sempre estimulou minha caminhada.

Ao professor Roberto Hübler, da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUCRS), o avô do nosso grupo, por ter me recebido com tanto entusiasmo e disponibilidade em Porto Alegre/RS para o período de sanduíche. O contato diário com o senhor foi pessoal e cientificamente impactante!

E, por fim, mas não menos importantes no processo, aos demais pesquisadores que abriram seus laboratórios para a realização de algumas etapas deste trabalho. São eles: Igor Zumba, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN); prof. Dr^a. Vanessa Lins e Dr^a. Renata Soares, da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG); Dr. Fernando Echevirrigaray e prof. Dr. Carlos Figueroa, da Universidade de Caxias do Sul (UCS); e a Dr^a. Karyne Juste e seu aluno Higor Oliveira, do Centro de Inovação e Tecnologia SENAI FIEMG. Vamos publicar outros artigos!!!

Nos créditos é preciso destacar aqueles que de forma indireta fizeram parte de minha caminhada para o doutorado, que são, basicamente, meus professores de graduação e mestrado da Universidade Tiradentes (UNIT). Sem minha ex-orientadora Eliane Bezerra provavelmente eu não pensaria em voltar para área acadêmica e sem as aulas de “Ciência dos Materiais” da paciente professora Katlin Eguiluz meus olhos nunca teriam brilhado para essa fascinante área de pesquisa. Obrigado a todos!

(...)

Voltando aqui após a defesa da tese, tenho que agradecer aos avaliadores da banca: Giancarlo, Marcelo, Sandro e Zélia, os quais, com pinceladas importantes, ajudaram este trabalho a ganhar seu formato final, além de haverem me inspirado ainda mais para a pesquisa científica e para o caminho da humildade. Que Deus vos abençoe!!!

Resumo da Tese apresentada ao P²CEM/UFS como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais (D.Sc.)

DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS TIPO MULTICAMADAS Cr/TiN COM
DIFERENTES ARQUITETURAS E ESTUDO DE ESTRUTURA, PROPRIEDADES
TRIBOLÓGICAS, RESISTÊNCIA À OXIDAÇÃO E À CORROSÃO.

Vagner Fontes Gonçalves Soares

Agosto/2020

Orientador: Eduardo Kirinus Tentardini

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Filmes finos do tipo multicamadas Cr/TiN iso e não iso-estruturadas com espessura e composição constantes foram depositados por *magnetron sputtering* com o objetivo de estudar a influência de diferentes arquiteturas nas estruturas e propriedades dos revestimentos. Análises de espectroscopia de emissão óptica por descarga luminescente (GD-OES) e microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG) mostraram que todas as multicamadas apresentaram interfaces uniformes e nanoestruturas densas, com tendência de crescimento colunar e tamanhos de grão variando de acordo com a espessura da camada. Análises de difração de raios X com ângulo rasante (GAXRD) mostraram que as multicamadas consistem em fases policristalinas de α -Cr e δ -TiN, com crescimento preferencial no plano Cr(110). A sobreposição de TiN nas camadas metálicas de Cr levou a um alto grau de amorfização da estrutura δ -TiN, embora camadas de TiN mais espessas que 50 nm tenham demonstrado aumento de cristalinidade no plano TiN(200). Testes de nanodureza registraram valores de dureza para todas as multicamadas em torno de 16,2 GPa, evidenciando que diferentes ordens de distribuição das camadas não influenciaram significativamente essa propriedade. Baixos valores para o fator H/E, notados em 0,08, indicaram que as multicamadas tendem a sofrer deformações nanoplásticas, sendo adequadas apenas para aplicações sem contato ou de baixa intensidade. Testes de oxidação revelaram que o filme fino com arquitetura iso-estruturada apresentou maior resistência à oxidação devido ao equilíbrio entre a quantidade de cromo e a camada de TiN com certo grau de cristalinidade no período de topo. Ensaio de corrosão destacaram a arquitetura graduada com aumento da quantidade de Cr em direção à superfície e a iso-estruturada como as mais adequadas para otimizar a resistência à corrosão.

Palavras-chave: Multicamadas Cr/TiN; arquiteturas não iso-estruturadas; nanodureza; oxidação em alta temperatura; magnetron sputtering.

Abstract of Thesis presented to P²CEM/UFS as a partial fulfilment of requirements for degree of Doctor in Material Science and Engineering (D.Sc.)

DEPOSITION OF MULTILAYER Cr/TiN THIN FILMS WITH DIFFERENT ARCHITECTURES AND STUDY OF STRUCTURE, TRIBOLOGICAL PROPERTIES, OXIDATION AND CORROSION RESISTANCE.

Vagner Fontes Gonçalves Soares

August/2020

Advisor: Eduardo Kirinus Tentardini

Department: Material Science and Engineering

Iso and non-iso architected Cr/TiN multilayers thin films with constant thickness and composition were deposited by magnetron sputtering aiming to study the influence of different architectures over coatings structures and properties. Glow-discharge optical emission spectroscopy (GD-OES) and scanning electron microscopy with field emission gun (SEM-FEG) analyses showed that all multilayers presented sharp interfaces and dense nanostructures, with columnar growth tendency and grain sizes varying according to layer thickness. Grazing Incidence X-Ray Diffraction (GAXRD) analyses showed that multilayers consist of polycrystalline α -Cr and δ -TiN phases with a preferential growth in Cr(110) plane. The overlapping of TiN onto metallic layers leads to a high amorphization degree of its structure, although TiN layers thicker than 50 nm demonstrated increased crystallinity in plane TiN(200). Nanohardness tests registered hardness values for all multilayers of around 16.2 GPa, evidencing that different distribution order of layers did not significantly influence this property. The low values of H/E noted in 0.08 indicate that all multilayers suffer nanoplastic deformations, being adequate only for non-contact or low intensity applications. Oxidation tests revealed the iso-structured architecture thin film presented an improved oxidation resistance due to a balance between Cr amount and TiN layers with moderate crystallinity at the upper period. Corrosion tests highlighted the graduated architecture with increasing amount of Cr towards the surface as the most suitable to optimize the corrosion resistance.

Keywords: Cr/TiN multilayers; non-iso architectures; nanohardness; high temperature oxidation; magnetron sputtering.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	xi
LISTA DE TABELAS	xv
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	xvi
I. INTRODUÇÃO	18
1.1. Objetivos	20
1.1.1. Objetivo geral	20
1.1.2. Objetivos específicos	20
II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	21
2.1. Dos filmes finos simples aos do tipo multicamadas	21
2.2. A técnica de <i>magnetron sputtering</i> na deposição de multicamadas	24
2.3. Composição de multicamadas	27
2.4. Interfaces entre os materiais constituintes	29
2.4.1. Interfaces de bicamadas com TiN	31
2.5. Arquiteturas de multicamadas	32
2.6. Arquiteturas de multicamadas e propriedades mecânicas	37
2.7. Arquiteturas de multicamadas e ensaios corrosivos	40
2.8. Multicamadas do tipo Cr/TiN	42
2.9. Técnicas de caracterização.....	44
2.9.1. Microscopia eletrônica com emissão de campo e detector de elétrons retroespalhados.....	44
2.9.2. Espectroscopia de emissão óptica por descarga luminescente	46
2.9.3. Difração de raios X com ângulo rasante.....	48
2.9.4. Perfilometria ótica	51
2.9.5. Ensaio de risco (<i>scratch test</i>)	52
2.9.6. Ensaio tribológico linear-alternado	53
III. METODOLOGIA	56
3.1. Escolha e preparo dos substratos	56
3.1.1. Substratos de silício	56
3.1.2. Substratos de aço	56
3.2. Limpeza e condicionamento da câmara de vácuo.....	57

3.3.	Deposição dos filmes finos	57
3.4.	Caracterização dos filmes	59
3.4.1.	Espectroscopia de raios X por dispersão em energia	59
3.4.2.	MEV-FEG	59
3.4.3.	GD-OES	59
3.4.4.	GAXRD	59
3.4.5.	Perilometria ótica.....	60
3.4.6.	Nanodureza.....	60
3.4.7.	Ensaio de risco (<i>scracth test</i>).....	60
3.4.8.	Ensaaios tribológicos (<i>reciprocating</i>)	60
3.4.9.	Ensaaios de oxidação.....	60
3.4.10.	Ensaaios de corrosão	61
IV.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	62
4.1.	Composição, arquitetura e morfologia das multicamadas	62
4.1.1.	Composição das multicamadas.....	63
4.1.2.	Avaliação de seção transversal.....	64
4.1.2.1.	Multicamada iso-estruturada.....	64
4.1.2.2.	Multicamadas não iso-estruturadas.....	67
4.2.	Análise de estrutura cristalina.....	71
4.3.	Microestrutura de superfície	74
4.4.	Avaliação de rugosidade superficial.....	76
4.5.	Ensaaios de nanodureza	79
4.6.	Ensaaios de risco	82
4.7.	Ensaaios tribológicos das multicamadas em temperatura ambiente	85
4.8.	Ensaaios de oxidação	87
4.9.	Ensaaios de corrosão	94
4.9.1.	Polarização potenciodinâmica	94
4.9.2.	Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)	96
V.	CONCLUSÕES.....	100
5.1.	Sugestões para trabalhos futuros.....	101
VI.	OUTROS TRABALHOS DESENVOLVIDOS EM PARALELO À TESE	102
VII.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	103
	APÊNDICE A	109

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Exemplos de filmes finos do tipo multicamadas (a) iso-estruturada e (b) com arquitetura hierárquica.	19
Figura 2: Seção transversal de filme fino de TiN com grãos crescidos em morfologia colunar (BOUAOUINA <i>et al.</i> , 2018).	22
Figura 3: Filme fino do tipo multicamada depositado por <i>magnetron sputtering</i> sobre substrato de Si com camada de adesão de titânio (LIU <i>et al.</i> , 2010).....	23
Figura 4: Esquematização do processo de <i>magnetron sputtering</i> com íons Ar^+ acelerados por um campo elétrico aplicado na direção do alvo.	26
Figura 5: Exemplo de (a) interface coerente, (b) interface semicoerente e (c) interface incoerente (GROSS <i>et al.</i> , 2016).	30
Figura 6: Exemplos de multicamadas não iso-estruturadas (a) com tamanho de período constante e razão entre materiais variada e (b) com razão entre materiais constante e tamanho de período variado - hierárquica.	35
Figura 7: Multicamadas WC/WCN/W de (a) alta hierarquia e (b) baixa hierarquia (RIVERA-TELLO <i>et al.</i> , 2016).....	36
Figura 8: Exemplo de multicamada W/TiN com composição graduada (YAO <i>et al.</i> , 2010).	37
Figura 9: Mecanismos de fraturas em multicamadas (a) W/Ta e (b) W/TiN/Ta (ZHANG <i>et al.</i> , 2017).....	38
Figura 10: Mecanismo de fraturas em multicamadas ZrN/Zr onde a camada metálica é muito menos espessa que a cerâmica (VERMA e JAYARAM, 2014).	38
Figura 11: Corrosão de multicamadas ($\theta = 10 \mu\text{m}$) com períodos Hf/HfN de (coluna a) 800/200 nm, (coluna b) 700/300 nm e (coluna c) 5/5 μm , depositados sobre ligas de magnésio AZ91D e ensaiados com <i>spray</i> de solução aquosa NaCl 5% (ZHANG <i>et al.</i> , 2018).....	41
Figura 12: Comparação entre (a) um filamento comum de tungstênio e (b) uma ponta de tungstênio com emissão de campo (MALISKA, 2005).	44

Figura 13: Esquematização de microscopia eletrônica de varredura com detector de elétrons retroespalhados (adaptado de NANOSCIENCE INSTRUMENTS, 2020-a) ...	45
Figura 14: Imagem de filme fino de TiN com interlayer de Cr obtida por microscopia eletrônica com detector de elétrons retroespalhados (OLIVEIRA <i>et al.</i> , 2017).....	46
Figura 15: Esquematização de emissão óptica nuclear decorrente de transição eletrônica.	47
Figura 16: Princípio de funcionamento da técnica de GD-OES (SPECTRUMA ANALYTIK GMBH, 2018).	48
Figura 17: Esquematização da difração de raios-X com ângulo rasante – GAXRD (BOUROUSHIAN e KOSANOVIC, 2012).	49
Figura 18: Difractogramas de raios X de amostra de opala obtidos pelas técnicas de DRX convencional e GAXRD (HINRICHS, 2014).	50
Figura 19: Mecanismo de funcionamento da perfilometria ótica (NANOSCIENCE INSTRUMENTS, 2020-b).....	51
Figura 20: Esquematização do ensaio de risco (KALIDINDI, R. S. R., & SUBASRI, R., 2015).....	52
Figura 21: Tipos de fratura (a-d) dúcteis e (e-i) frágeis identificadas microscopicamente em trilhas de testes de risco (adaptado de BULL, 1991).....	53
Figura 22: Mecanismo de funcionamento do ensaio tribológico linear-alternado (<i>reciprocating</i>).....	54
Figura 23: Representação esquemática das arquiteturas das amostras.....	58
Figura 24: Imagem do interior da câmara de deposição a vácuo Orion 5-HV, AJA com os obturadores instalados sobre os alvos de Cr e TiN.....	58
Figura 25: Fotografias das multicamadas (a) MT, (b) M1, (c) M2, (d) M3.	62
Figura 26: Espectrograma de EDS da região da multicamada Cr/TiN MT.....	63
Figura 27: Imagem MEV-FEG de seção transversal da multicamada tradicional (MT) adquirida com magnificação de 50000x.	65
Figura 28: (a) Gráficos elementares de GD-OES da multicamada MT com (b) ampliação da região destacada para o TiN.....	66

Figura 29: Imagens MEV-FEG das seções transversais das multicamadas não iso-estruturadas adquiridas com magnificação de 50000x.	68
Figura 30: Perfis de GDOES das multicamadas Cr/TiN não iso-estruturadas (a-b) M1, (c-d) M2 e (e-f) M3.	71
Figura 31: Difrátogramas de raios X de todos os filmes finos como depositados analisados com ângulo de incidência de (a) 5° e (b) 1°.	72
Figura 32: Imagens MEV-FEG das superfícies das multicamadas como depositadas adquiridas com magnificação de 120000x.	75
Figura 33: Etapas de crescimento dos grãos de TiN sobre as camadas de Cr nas multicamadas Cr/TiN	76
Figura 34: Topografias (a) do substrato aço inoxidável 304 e (b) da amostra MT depositada sobre aço	77
Figura 35: Dureza das multicamadas como depositadas.	79
Figura 36: (a) Micrografia da trilha do teste de risco na amostra M2. (b) Trincas de tração formadas no interior da trilha à aplicação da carga L_{c1} , (c) lascas laterais formadas à aplicação da carga L_{c2}	82
Figura 37: Cargas de identificação de falhas coesivas (L_{c1}) e de falhas adesivas (L_{c2}) nas trilhas dos ensaios de risco realizados nas multicamadas.	83
Figura 38: Visualização de deformações plásticas notadas na camada superficial das multicamadas ao fim dos testes de risco, onde a carga máxima aplicada foi de 10 N.	84
Figura 39: Coeficientes de atrito do substrato AISI 304 e das multicamadas Cr/TiN gravados durante o ensaio linear alternado contra bolas de aço cromo com carga de 1 N e temperatura ambiente.	85
Figura 40: Micrografias MEV-FEG das trilhas de desgaste das multicamadas após o ensaio <i>reciprocating</i> contra bolas de aço cromo.	87
Figura 41: Difrátogramas GAXRD de filmes finos oxidados a 400 °C e 600 °C.	88
Figura 42: Micrografias MEV-FEG de seção transversal com aumento de 50000x adquiridas após testes de oxidação.	90
Figura 43: Difrátogramas GAXRD das multicamadas oxidadas a 750 °C.	91

Figura 44: Micrografias MEV-FEG de seção transversal com aumento de 40000x adquiridas após testes de oxidação.	92
Figura 45: Curvas de polarização anódica das multicamadas e do substrato.	95
Figura 46: Plotagens da fase de Bode das multicamadas e do substrato.	97
Figura 47: Mecanismo de corrosão nas multicamadas Cr/TiN.	98
Figura 48: Diagrama de Bode do módulo da impedância em função da frequência das multicamadas e do substrato.	99

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição relativa de Cr e Ti nas multicamadas.....	63
Tabela 2: Valores de rugosidade (nm) medidos por perfilometria ótica.	78
Tabela 3: Valores de E, H/E e H^3/E^2 dos filmes finos como depositados.	80
Tabela 4: Parâmetros eletroquímicos obtidos por meio das curvas de polarização potenciodinâmica em solução aquosa de NaCl 3,5 %.	96

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

Ar	Argônio
d	distância interplanar
DC	corrente contínua
E	módulo de elasticidade
EDS	espectroscopia de raios X por dispersão em energia
EIS	espectroscopia de impedância eletroquímica
eV	elétron-volt
F _{at}	força de atrito
GAXRD	difração de raios X com ângulo rasante
h	distância bocal-amostra
GD-OES	espectroscopia de emissão óptica por descarga luminescente
H	dureza
i _{corr}	densidade de corrente de corrosão
Me	metal
MeN	nitreto de metal de transição
MEV	microscopia eletrônica de varredura
MEV-FEG	microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo
MS	<i>magnetron sputtering</i>
MT	multicamada tradicional
N	força normal
Pa	pascal
PDF	power diffraction file

PVD	deposição física a vapor
RF	rádio frequência
SCE	eletrodo saturado de calomelano
θ	espessura total de filme
λ	comprimento de onda
Λ	tamanho de período/bicamada
μ	coeficiente de atrito

I.INTRODUÇÃO

Filmes finos são revestimentos comumente sobrepostos a superfícies de equipamentos e ferramentas como engrenagens, lâminas de corte, rolamentos e tubulações, com o objetivo de protegê-los contra falhas prematuras e prolongar o tempo de vida útil. Embora existam muitos filmes compostos por uma única camada, nos últimos anos foram desenvolvidos modelos com diferentes materiais periodicamente sobrepostos uns aos outros, o que deu origem aos filmes do tipo multicamadas.

Em geral, as multicamadas possuem uma arquitetura interna com descontinuidades nas interfaces entre camadas que suprimem melhor tanto a propagação de trincas quanto a difusão de substâncias corrosivas ou agentes oxidantes pelo interior da estrutura. Assim, esses filmes costumam apresentar propriedades mais avançadas de resistência ao desgaste físico, aos ataques químicos e térmicos (ARIAS *et al.*, 2015; WANG *et al.*, 2017; DANEK *et al.*, 2017; MO *et al.*, 2018).

Tradicionalmente, as multicamadas são arquitetadas com bicamadas iso-estruturadas (iguais), conforme mostra a Figura 1a, sendo as principais variáveis estudadas na construção desse tipo de revestimento: composição de cada camada constituinte, número de bicamadas, razão de espessura das camadas, tamanho da bicamada (período) e espessura total do filme (ADAMS, 2015). Dessa forma, as diferenças de propriedades resultantes entre multicamadas compostas por um mesmo grupo de materiais são atribuídas, sobretudo, à diversificação da arquitetura dos filmes.

Contudo, como as falhas de operação de multicamadas ainda são relevantes (RAGHAVAN *et al.*, 2015; ZHANG *et al.*, 2017; LIN *et al.*, 2017), novas estratégias de distribuição de camadas em filmes finos têm sido pesquisadas a fim de lhes conferir maior resistência. Neste sentido, arquiteturas não iso-estruturadas com bicamadas distintas em um mesmo filme passaram a ser pesquisadas.

Um exemplo de multicamada não iso-estruturada é o tipo de arquitetura hierárquica, apresentada na Figura 1b, onde o tamanho de período decresce paulatinamente desde o contato com o substrato até a superfície. Por meio desse tipo de arquitetura é possível obter maior tenacidade do que em multicamadas tradicionais (RIVERA-TELLO *et al.*, 2016).

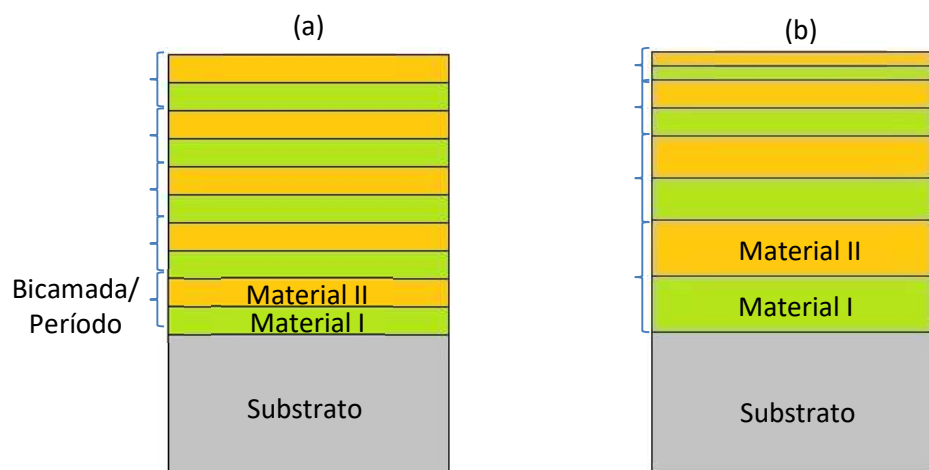


Figura 1: Exemplos de filmes finos do tipo multicamadas (a) iso-estruturada e (b) com arquitetura hierárquica.

Visto que camadas com tamanhos diferentes podem induzir a formação de fases com graus de cristalinidade distintos (SONG *et al.*, 2013; WANG *et al.*, 2017; Yanmig LIU *et al.*, 2019; Hui LIU *et al.*, 2019), a variação das espessuras das camadas num mesmo filme pode conferir uma resposta dinâmica às adversidades do meio. Assim, quando combinadas ao longo da espessura, as estruturas internas podem produzir efeitos elasto-plásticos, difusionais e de condução térmica mais avançados do que os presentes nas multicamadas iso-estruturadas.

É comum que materiais metálicos e nitretos de metais de transição, como o TiN, sejam utilizados para a formulação de filmes finos do tipo multicamadas. O cromo e o nitreto de titânio foram utilizados juntos em multicamadas que apresentaram bons desempenhos mecânicos (EZAZI *et al.*, 2015) e anticorrosivos (NAM *et al.*, 2013) por causa da alta dureza do TiN e da boa resistência à corrosão do Cr, respectivamente.

Contudo, ainda não existe na literatura um estudo sistemático sobre a variação de arquitetura nesse sistema. Assim, este trabalho visa contribuir com a literatura científica investigando o desempenho de multicamadas Cr/TiN em diferentes tipos de exigências que por vezes acometem as superfícies dos materiais, bem como avaliar as consequências da variação de arquitetura nesse sistema.

A seção “Revisão Bibliográfica” apresenta o conteúdo pesquisado para a elaboração das arquiteturas dos filmes finos Cr/TiN desenvolvidos, bem como os princípios básicos de técnicas empregadas para caracterizá-los. Na “Metodologia”, estão descritas todas as amostras, substratos utilizados e variáveis aplicadas nos processos de deposição e caracterização dos revestimentos. Por fim, a seção de “Resultados e

Discussões” expõe, primeiramente, as características estruturais das multicamadas depositadas, com foco na variação de arquitetura entre as amostras e, em seguida, o estudo de propriedades e desempenhos de cada uma delas.

1.1. Objetivos

Os objetivos da pesquisa abarcam duas frentes:

1.1.1. Objetivo geral

- Depositar pelo processo de *magnetron sputtering* filmes finos do tipo multicamadas Cr/TiN e caracterizar as nanoestruturas, estruturas cristalinas e arquiteturas desenvolvidas.
- Estudar a influência da variação de arquitetura em propriedades mecânicas, tribológicas, na resistência à corrosão e na oxidação de filmes finos do tipo multicamadas Cr/TiN.

1.1.2. Objetivos específicos

- Depositar filmes puros de Cr e TiN por *magnetron sputtering* e avaliar as estruturas cristalinas desenvolvidas.
- Depositar filmes finos do tipo multicamadas Cr/TiN iso-estruturados e não iso-estruturados com composição constante.
- Avaliar as nanoestruturas e as arquiteturas desenvolvidas nos filmes por meio das seções transversais.
- Analisar as estruturas cristalinas das camadas participantes dos sistemas multicamadas.
- Investigar a influência das diferentes arquiteturas na rugosidade superficial dos filmes finos.
- Avaliar os valores de dureza e módulo de elasticidade de cada arquitetura.
- Registrar os comportamentos tribológicos dos filmes frente a situações de atrito.
- Investigar a influência das diferentes arquiteturas na resistência à oxidação dos filmes depositados.
- Investigar a influência das diferentes arquiteturas na resistência das contra corrosão em ambientes salinos.

II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Dos filmes finos simples aos do tipo multicamadas

Etapas produtivas da indústria metalúrgica costumam mesclar elevadas energias de contato a altas temperaturas. Assim, é comum que peças como rolamentos, engrenagens, caldeiras, ferramentas de corte e tubos participantes de processos siderúrgicos apresentem falhas prematuras. Foi nesse contexto que pesquisas sobre a engenharia de superfícies destacaram os filmes finos como recobrimentos adequados para o aumento do tempo de vida útil de instrumentos de operação (ADAMS, 2015).

Filmes finos são revestimentos de espessuras muito finas que podem ser crescidos na superfície de variados tipos de substratos. A configuração mais comum dessas estruturas ocorre em camada única que varia desde algumas dezenas de nanômetros até alguns micrômetros. Essa camada pode ser formada tanto por um único elemento químico quanto por dois ou mais compostos e para a construção dessas estruturas é comum que técnicas de deposição física a vapor, como as baseadas em *magnetron sputtering*, sejam utilizadas, tanto em escala laboratorial quanto em escala industrial.

Os filmes finos presentes na indústria metal-mecânica são frequentemente constituídos de materiais cerâmicos refratários com alta dureza e boa resistência à corrosão. Neste cenário, os nitretos intersticiais baseados nos metais de transição Ti, Zr, Hf e V, Nb, Ta dos grupos IVB e VB, respectivamente, são muito utilizados por possuírem alto ponto de fusão e fortes ligações iônicas, o que repercute diretamente em alta resistência e dureza para os filmes (PIERSON, 1996). Dentre esses, o nitreto de titânio (TiN) ganhou muito destaque por, além da alta dureza, possuir boa condutividade termoelétrica, ser quimicamente inerte e apresentar coloração dourada.

É comum que os nitretos puros presentes em filmes finos depositados por *magnetron sputtering* apresentem grãos com morfologia colunar (ADAMS, 2015; WU *et al.*, 2016; ZHENG *et al.*, 2017). Isso acontece porque nas etapas de crescimento dos filmes ocorre primeiramente a nucleação e, à medida que os átomos constituintes vão sendo assimilados, os primeiros grãos formados se desenvolvem em direção à superfície, dando aos grãos um aspecto alongado que se parece com uma coluna, como pode ser visto na Figura 2. Tal fato pode ser prejudicial para o desempenho dos revestimentos porque os contornos de cada grão colunar podem funcionar como vias de difusão para substâncias e gases do meio de trabalho até o substrato.

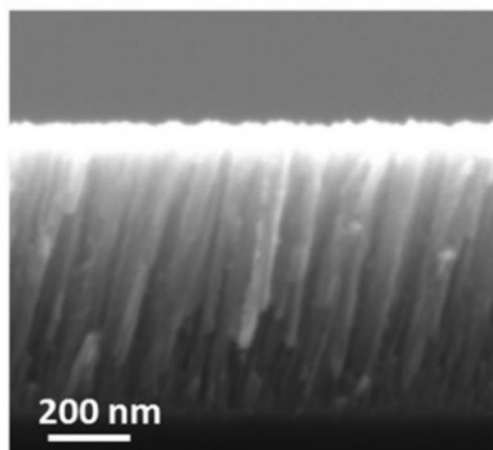


Figura 2: Seção transversal de filme fino de TiN com grãos crescidos em morfologia colunar (BOUAOUINA *et al.*, 2018).

Grandes colunas são mais susceptíveis ao surgimento de trincas em regiões centrais, o que compromete a resistência mecânica dos filmes (XI *et al.*, 2017). Ao atingirem os contornos de grãos, as trincas podem também criar acessos para o interior da estrutura, diminuindo tanto a resistência à corrosão quanto à oxidação. Assim, os filmes podem acabar falhando prematuramente quando em aplicações industriais.

Portanto, tem-se que o aumento da espessura de um filme fino de alta dureza constituído por uma única camada com morfologia colunar tende a vulnerabilizar a estrutura para o surgimento de fissuras. Em outro trabalho, WU *et al.* (2016) ao efetuarem ensaios de indentação em filmes de ZrN ($\theta \sim 2,2 \mu\text{m}$) com dureza de 22 GPa e coeficiente de recuperação elástica de $\sim 0,39$, identificaram que as fissuras geradas pela nanoindentação se propagaram até as bordas da estrutura colunar, de forma que foram criadas vias de acesso desde as colunas até partes mais internas do filme.

Com o objetivo de amenizar os efeitos negativos dos grãos colunares e melhorar os desempenhos de filmes finos de alta dureza contra falhas prematuras, algumas metodologias foram desenvolvidas ao longo das últimas décadas. Uma estratégia consiste em efetuar o crescimento dos filmes com dois ou mais compostos de forma simultânea – o que no processo de *magnetron sputtering* é chamado de co-deposição.

GE *et al.* (2016), por exemplo, adicionaram silício a filmes de nitreto de vanádio e identificaram que a adição de 1,2% de Si aumentou a resistência ao desgaste do VN em aproximadamente 100 vezes por ocasião da mudança da nanoestrutura do filme que passou de colunar para uma estrutura mais densa, onde espécies SiN_x com características amorfas ocuparam contornos de grão do VN. Assim, pôde-se dificultar o surgimento e a

propagação de trincas. Neste trabalho foi identificado também que a adição de 5,5% de Si elevou a dureza do filme de VN de 30 GPa para 50 GPa.

Contudo, a co-deposição de nitretos costuma repercutir no acúmulo de tensões residuais compressivas durante o crescimento dos filmes finos por causa da competição por espaço entre os núcleos/grãos dos diferentes materiais ou pela aglutinação desses em soluções sólidas. Logo, ainda que essas tensões apresentem alguns benefícios para os filmes, quando acumuladas em excesso podem levar a falhas de aderência induzida, limitando as aplicações tribológicas dos mesmos (RENZELLI *et al.*, 2016).

Além disso, durante os processos industriais, o atrito e o calor presentes nas condições de trabalho costumam proporcionar energia suficiente para o relaxamento das tensões, o que comumente repercute em rearranjos estruturais (BASHKIROV *et al.*, 2016). Tais efeitos impactam diretamente as propriedades originais dos revestimentos quando estão em serviço. Por isso, outras estratégias de inibição do crescimento colunar e do acúmulo de tensões residuais em excesso passaram a ser pesquisadas.

Foi nesse contexto que filmes finos com camadas de diferentes materiais periodicamente sobrepostas umas às outras passaram a ser desenvolvidos, formando os sistemas de multicamadas, conforme mostra a Figura 3.

Ao intercalar camadas distintas, no momento de crescimento dos filmes vários pontos de recristalização são formados ao longo da espessura, sendo possível produzir filmes com espessura total de micrômetros constituídos por camadas de menor tamanho, como na ordem nanométrica. Com isso, os tamanhos dos grãos colunares são reduzidos e a aparência de colunas pode até ser inibida. Por conseguinte, as tensões residuais também diminuem e o acúmulo de defeitos numa mesma camada é evitado.

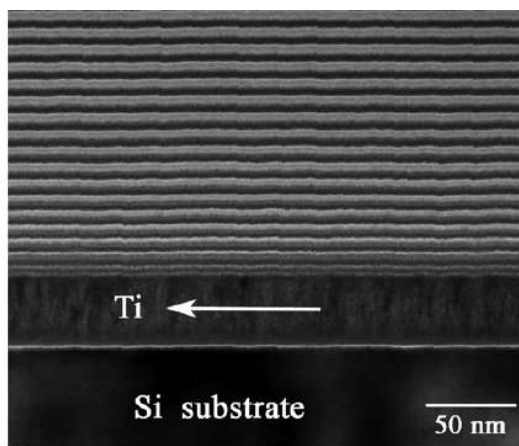


Figura 3: Filme fino do tipo multicamada depositado por magnetron sputtering sobre substrato de Si com camada de adesão de titânio (LIU *et al.*, 2010).

Neste sentido, WANG *et al.* (2017) depositaram filmes de nitreto de cromo ($\theta \sim 700$ nm) com bombardeamento periódico de cromo metálico a fim de formar camadas ultrafinas do metal ao longo do revestimento cerâmico. Observou-se, então, que a inserção das camadas ultrafinas de Cr induziu a criação de novos pontos de nucleação no decorrer do crescimento do filme de CrN. Quando quatro camadas de Cr foram aplicadas formou-se uma estrutura colunar mais densa, com 10 camadas observou-se a mudança total da estrutura colunar para uma estrutura compacta e menos porosa. Essa mudança na microestrutura do filme reduziu as tensões residuais compressivas em 500 MPa. Adicionalmente, foram realizados ensaios corrosivos e foi notado que a densidade de corrente de corrosão ($i_{\text{corr}} = 7,76 \text{ mA.cm}^{-2}$ do filme de CrN puro caiu para apenas $0,24 \mu\text{A.cm}^{-2}$ no filme de CrN/Cr com 10 camadas de Cr.

Apesar de nas multicamadas as tensões residuais serem reduzidas, é importante notar que desordens estruturais podem ser registradas nas regiões de interfaces entre as camadas. E, embora essas regiões possam apresentar um acúmulo de tensões, elas são úteis para o bloqueio do avanço de fissuras porventura geradas numa camada. Logo, a propagação de trincas é evitada, não encontrando facilmente vias de acesso para a superfície ou para o substrato. Por isso, também multicamadas tendem a apresentar menores taxas de desgaste em aplicações tribológicas que filmes finos de única camada (YONEKURA *et al.*, 2015).

ZHANG *et al.* (2015), por exemplo, realizaram um estudo comparativo entre filmes finos puros de TiN e Mo₂N e multicamadas TiN/Mo₂N ($\theta = 1,3 \mu\text{m}$) e registraram que enquanto os filmes monolíticos apresentaram coeficiente de atrito contra bola de carbeto de tungstênio (WC) iguais a $\mu_{\text{TiN}} = 0,8$ e $\mu_{\text{Mo}_2\text{N}} = 0,6$, as multicamadas registraram valores menores que 0,4. Tal melhoria foi atribuída à diminuição da rugosidade superficial, que em multicamadas, tende a ser menor por causa dos grãos de menores tamanhos. Além disso, a dureza na estrutura multicamada foi elevada em mais de 10 GPa quando comparada à do filme de TiN puro e, enquanto o TiN falhou em serviço e a taxa de desgaste do Mo₂N puro foi de $\sim 2,5 \times 10^{-16} \text{ m}^3/\text{N}$, as das multicamadas TiN/Mo₂N ficaram em torno de $1,0 \times 10^{-16} \text{ m}^3/\text{N}$.

2.2. A técnica de *magnetron sputtering* na deposição de multicamadas

Quando uma partícula – seja ela uma molécula, íon ou átomo – colide com uma superfície, ela pode (a) ser adsorvida à superfície ou apresentar colisão elástica e retornar

para a atmosfera, o que é comum quando sua energia cinética é < 5 keV; (b) apresentar colisão inelástica e ser implantada no corpo de colisão, o que ocorre para energias > 10 keV; ou (c) ocasionar a ejeção de átomos da superfície do alvo pelo fenômeno de colisão em cascata, o que é comum para valores de energia cinética entre 5 e 10 keV (OHRING, 2002). A retirada de matéria de uma superfície por essa transferência de *momentum* das partículas colididas é comumente chamada de *sputtering*.

O processo de *sputtering* pode ser induzido em câmaras de vácuo e utilizado para o crescimento de filmes finos possibilitando o fácil controle da espessura, alta pureza e boa reprodutibilidade. Assim, apesar de existirem muitas técnicas pelas quais esses revestimentos possam ser crescidos, processos de deposição física a vapor (PVD, na sigla em inglês) baseados em *sputtering* ganharam grande evidência na literatura científica.

Em geral, esses processos são conduzidos com a atração de íons do gás nobre argônio (Ar^+) por meio da aplicação de um potencial elétrico numa superfície que passa a ser denominada de alvo. A Figura 4 apresenta a esquematização de uma câmara de vácuo na qual esse fenômeno ocorre, havendo uma entrada para o gás argônio, uma fonte de tensão instalada na direção do alvo e as etapas de ionização dos átomos de argônio para início do *sputtering*.

A condição ideal de trabalho acontece quando um número significativo de elétrons livres (e^-) coexiste com igual quantidade de íons Ar^+ e, ainda, com átomos de Ar, fazendo com que a massa eletricamente neutra seja acesa numa luz denominada plasma. Após o início do plasma, os íons Ar^+ efetuam o *sputtering* do alvo ejetando partículas em direção ao substrato com energia que pode variar entre 10-100 eV. Grande parte dos átomos passa pelo plasma sem interações e é depositada no substrato, formando filmes finos com estequiometria usualmente similar à do alvo.

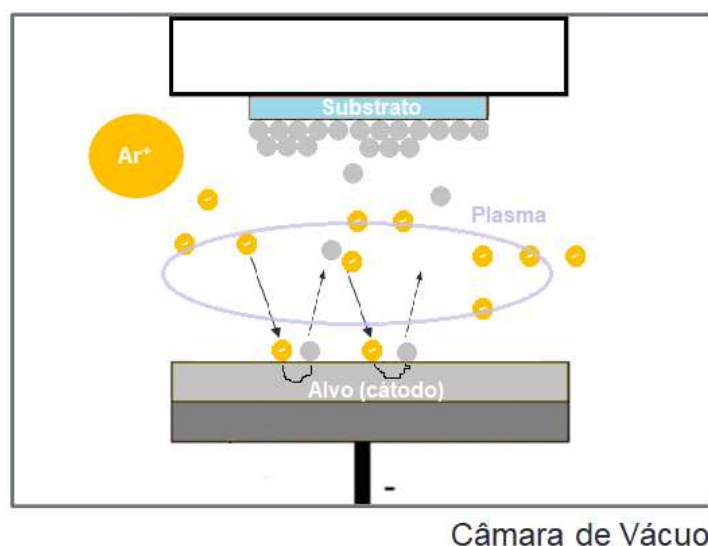


Figura 4: Esquemática do processo de *magnetron sputtering* com íons Ar^+ acelerados por um campo elétrico aplicado na direção do alvo.

A partir disso, é possível deduzir algumas variáveis importantes para o processo de deposição. A tensão aplicada, por exemplo, deve ser equilibrada porque, apesar de maiores tensões aumentarem as taxas de crescimento dos filmes, tensões altas demais podem levar a excesso de elétrons na atmosfera em relação à quantidade de íons Ar^+ , ocasionando o fenômeno dos arcos, que descarregam a atmosfera nos alvos. Assim, as superfícies dos alvos são danificadas e o plasma torna-se instável, inviabilizando a continuidade do *sputtering*.

Em referência à atmosfera da câmara, tem-se que a pressão interna deve ser muito baixa, na magnitude de 10^{-1} Pa, a fim de evitar contaminações no alvo ou no filme e ao mesmo tempo ser suficiente para a manutenção de um plasma intenso. É importante notar também que em pressões mais altas os átomos que deixam o alvo têm dificuldade para chegar ao substrato porque o livre caminho médio, que é a distância entre colisões sucessivas entre as partículas presentes na atmosfera da câmara, torna-se curto.

Por outro lado, a pressão do gás argônio também não deve ser tão baixa, porquanto os íons produzidos longe do alvo serão mais facilmente perdidos para as paredes da câmara, dificultando o mantimento do plasma. Em resumo, denota-se que o processo de deposição de filmes finos por *sputtering* assistido por argônio é regido principalmente pelo controle das variáveis: livre caminho médio, pressão interna da câmara de vácuo, pressão parcial de argônio e intensidade do campo elétrico, dada pela tensão aplicada (MATTOX, 1998).

A técnica de *sputtering* foi aprimorada por meio da disposição de ímãs na base do alvo (Fig. 4) visando aumentar a probabilidade de colisões e^- -Ar por meio da criação de campos magnéticos que torcem o movimento dos elétrons em uma rota espiralada próximo ao alvo. De tal forma, é gerada uma maior quantidade de Ar^+ e a magnitude da corrente elétrica relativa ao potencial aplicado no alvo pode ser aumentada em cerca de duas ordens (FREUND e SURESH, 2003). Logo, o processo torna-se mais eficiente, tornando possível a aplicação de tensões mais baixas. Em tal configuração, a técnica passa a ser chamada de *magnetron sputtering*.

Como a geração do campo elétrico é produzida pela aplicação de tensão diretamente no alvo, diferentes arranjos nas fontes de tensão são necessários para promover o *sputtering* de alvos condutores e não condutores. Para alvos condutores, utiliza-se fonte de corrente contínua (DC, na sigla em inglês), onde o alvo funciona continuamente como um cátodo. Porém, visto que materiais semicondutores e isolantes dificultam a passagem da corrente, suas superfícies são rapidamente cobertas pelos íons Ar^+ e as colisões Ar^+ -alvo são diminuídas. Consequentemente, a emissão de e^- secundários para ionização de outros átomos de Ar é insuficiente para o mantimento do plasma.

Neste sentido, quando materiais não condutores são empregados como alvos, utiliza-se fontes de rádio frequência (RF) capazes de inverter a polaridade da tensão em altas frequências ($\sim 13,56$ MHz). A cada inversão, os íons Ar^+ próximos à superfície do alvo são expelidos descarregando a superfície para que novas colisões ocorram.

É possível executar a técnica de *magnetron sputtering* com fontes DC e RF operando simultaneamente num mesmo processo de deposição. Para tanto, basta que numa câmara de vácuo existam dois ou mais alvos ligados individualmente a elas. Logo, uma vez que camadas individuais dos mais diversos tipos de materiais podem ser construídas, tal possibilidade é de extrema vantagem para estruturação de filmes finos do tipo multicamadas.

2.3. Composição de multicamadas

Nas multicamadas, cada material constituinte deve ser escolhido objetivando uma função pré-definida no comportamento final da superfície do corpo revestido. Isolamento térmico, indução de condutividade elétrica, melhoria de propriedades ópticas, tribológicas, de dureza, proteção contra corrosão, oxidação e desgaste, bem como promoção da adesão do filme ao substrato são alguns exemplos. Portanto, é comum

encontrar na literatura multicamadas compostas tanto por metais (Me) quanto por nitretos (MeN).

Na formulação de multicamadas com alta dureza, o TiN passou a ser muito utilizado por poder proporcionar maior tempo de vida útil a peças como brocas, ferramentas de fresamento e engrenagens (RAGHAVAN *et al.*, 2015; OU *et al.*, 2016; ZHANG *et al.*, 2017). Ademais, sua coloração dourada pode atribuir às multicamadas um aspecto ótico atraente. Por conseguinte, pesquisas sobre multicamadas de alta dureza são amplamente realizadas com materiais como CrN/TiN, VN/TiN, ZrN/TiN, TiN/SiN, NbN/TiN, dentre outras.

Uma vantagem das multicamadas de alta dureza é que, por serem comumente compostas por materiais refratários, elas costumam possuir um alto grau de estabilidade térmica e mantêm a dureza mesmo em elevadas temperaturas. Contudo, como as operações industriais ocorrem em ritmos de alta frequência e intenso contato entre os materiais, é comum que esses filmes falhem por causa da baixa capacidade de deformação dos materiais cerâmicos.

Nesse contexto, muitos pesquisadores passaram a conjugar materiais cerâmicos com materiais metálicos num mesmo filme, formando conjuntos Me/MeN, de forma que camadas de alta dureza e boa resistência ao desgaste – comumente de baixa plasticidade – sejam conjugadas a camadas mais leves de alta ductilidade. Assim, os índices H/E e H^3/E^2 podem ser otimizados.

Embora tal estratégia formule multicamadas menos duras que as MeN/MeN, durante as exigências externas as camadas dúcteis absorvem e balanceiam as tensões aplicadas evitando a fratura frágil da multicamada (LIN *et al.*, 2015). Isso ocorre porque, além de as interfaces Me/MeN possuírem a tendência de apresentar menor tensão de cisalhamento, com a distribuição de camadas metálicas ao longo da espessura o módulo de elasticidade na estrutura é periodicamente variado, criando mecanismos de blindagem contra trincas e aumentando a tensão de fratura (KOLEDNIK *et al.*, 2014). Portanto, a tenacidade contra as cargas externamente aplicadas é beneficiada.

A junção de duas camadas de materiais distintos numa multicamada é chamada de bicamada e a medida de sua espessura de período (Λ), pois reflete a periodicidade com a qual elas se repetem. Neste sentido, metais pertencentes ao segundo e terceiro períodos da tabela periódica têm sido empregados nas estruturas de filmes finos Me/MeN, dentre os quais é possível destacar o cromo, que ao ser depositado por MS usualmente forma filmes densos com reduzido acúmulo de defeitos e que apresentam tanto elevada

resistência à oxidação quanto à corrosão (DE MONTEYNARD *et al.*, 2017; Fangfang WANG *et al.*, 2017).

Não por acaso, muitas multicamadas encontradas na literatura são construídas com o cromo material, a exemplo de Cr/TiN, Cr/CrN, Cr/CrC, Cr/AlN, Cr/Cr₂N, dentre outras. A partir do exposto, compreende-se que a escolha dos materiais constituintes para as multicamadas é de fundamental importância para as propriedades finais que se almeja, havendo a necessidade de se considerar primariamente os ambientes e finalidades de aplicação para que os filmes produzidos sejam eficientes para proteção dos substratos.

2.4. Interfaces entre os materiais constituintes

Além das interfaces com substrato e atmosfera, todo filme fino do tipo multicamada possui interfaces internas nas regiões de encontro entre os diferentes materiais, de forma que cada bicamada de um revestimento filme fino apresenta uma interface interna entre as camadas que a compõe.

Como foi mencionado anteriormente, uma das principais vantagens da estruturação de multicamadas é que as interfaces entre as camadas constituintes evitam deslocamentos, suprimem a propagação de fissuras/trincas e de agentes químicos e oxidantes, além de evitar o acúmulo de tensões residuais nas camadas. Assim, é importante que os materiais selecionados para uma multicamada sejam imiscíveis e, de preferência, não difundam entre si quando em altas temperaturas, a fim de que as interfaces internas não sejam desfeitas por rearranjos estruturais.

As interfaces internas existentes nas multicamadas são classificadas de acordo com o grau de simetria/assimetria entre as redes bravais das camadas que as formam. Uma interface coerente é formada quando os cristais das duas camadas adjacentes têm uma boa correspondência, estando seus retículos cristalinos dispostos de forma contínua ao longo da interface, segundo o mostrado na Figura 5a.

Em geral, interfaces coerentes ocorrem quando os planos interfaciais possuem a mesma configuração atômica nas duas fases, como, por exemplo, os planos (111) de células cúbicas de face centrada e os planos (0001) de células hexagonais compactas. Contudo, quando a correspondência não é perfeita, ainda é possível manter a coerência forçando uma ou ambas as redes.

Quando grandes desvios são necessários, as tensões de coerência são aumentadas, sendo energeticamente mais favorável a formação de uma interface semicoerente, na qual a incompatibilidade entre os retículos cristalinos é absorvida apenas parcialmente pelas

distorções, tal como na Figura 5b. A energia interfacial para interfaces semicoerentes costuma ser maior do que para as coerentes porque recebe contribuição do empilhamento de discordâncias.

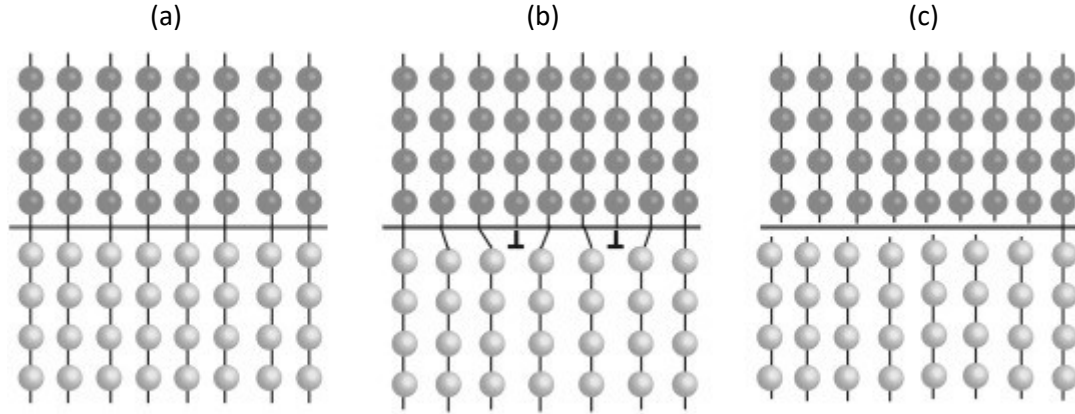


Figura 5: Exemplo de (a) interface coerente, (b) interface semicoerente e (c) interface incoerente (GROSS *et al.*, 2016).

Nos casos em que as distorções necessárias para acomodação dos retículos cristalinos são muito grandes, as duas fases se sobrepõem e a interface se torna incoerente, sem correspondência direta entre as camadas, tal como na Figura 5c. Interfaces incoerentes podem ser equiparadas a grãos de alto ângulo, que possuem alta energia interfacial.

A maior energia nas interfaces pode dificultar a passagem de deformações de uma camada para a outra e repercutir em mecanismos de endurecimento nos filmes finos. Porém, se a assimetria entre as camadas for muito alta, é comum que ocorram falhas de delaminação nas regiões de interface. É importante observar isso porque tal tipo de falha compromete severamente o desempenho de um revestimento.

Por outro lado, quando uma multicamada apresenta interfaces com alto grau de coerência, há uma forte tendência de os deslocamentos gerados numa camada serem facilmente transpassados para outra, fazendo com que propriedades como a dureza sigam a regra das misturas expressa na Equação 1, que indica contribuições proporcionais de cada material nos valores finais das propriedades.

$$H = fH_h + (1 - f)H_s \quad \text{Eq. 1}$$

Onde H é o valor final da propriedade na multicamada, f é a porcentagem de composição de um de seus materiais e H_h e H_s os valores das propriedades nos materiais puros.

Em estudo comparativo com multicamadas de cobre e nióbio (Cu/Nb) e cobre e tungstênio (Cu/W) depositadas por MS, por exemplo, MONCLÚS *et al.* (2014) demonstraram que o par Cu/Nb apresentaram maior dureza que Cu/W porque, apesar da estrutura cristalina do tungstênio ser similar à do nióbio (CFC), os parâmetros de rede do conjunto Cu/Nb são mais incoerentes do que os do par Cu/W, fazendo com que as interfaces das bicamadas Cu/Nb dificultem melhor a propagação de microfissuras.

Interfaces Cu/Nb haviam sido estudadas também por NAN *et al.* (2012) que observaram orientações preferenciais de crescimento $\text{Cu}(111)_{\text{CCC}}$ e $\text{Nb}(110)_{\text{CFC}}$ com a formação de interfaces com alta tensão de cisalhamento que funcionaram como obstáculo para deformações.

Apesar de trabalhos com bicamadas metálicas servirem como bons modelos para o estudo de interfaces, ainda que as bicamadas Me/Me sejam incoerentes não é comum que possuam dureza elevada, pois a resistência à deformação plástica dos metais, em geral, é baixa. Assim sendo, o efeito de interfaces nos filmes finos de alta dureza são mais comumente investigados em arranjos Me/MeN.

2.4.1. Interfaces de bicamadas com TiN

Como o TiN é um protagonista dos filmes com boas propriedades mecânicas, a análise de suas variáveis estruturais tem sido amplamente investigada. Em geral, a fase estequiométrica δ -TiN é constituída por um arranjo de átomos de titânio em células CFC com o nitrogênio ocupando seus sítios octaédricos numa estrutura sal-gema. Portanto, as ligações internas existentes em todo o retículo cristalino têm caráter metálico e iônico. É disso, inclusive, que decorre a mistura de propriedades como boa condutividade termoelétrica e reflectância metálica ao elevado ponto de fusão, alta dureza e boa estabilidade química.

A diversidade de ligações na estrutura TiN possibilita a interação deste composto com outros elementos quando utilizado para formar multicamadas. LIU *et al.* (2010) estudaram as interfaces de filmes finos formados com bicamadas TiN/CN e notaram a interação de átomos de carbono com a matriz do nitreto de titânio, formando o composto ternário TiCN nas interfaces que foram classificadas como simétricas em deposições até

300 °C. Observaram também que o aumento da temperatura de deposição para 500 °C aumenta a formação desse composto por coalescência, de forma que as interfaces desaparecem em função do surgimento do nitreto ternário, diminuindo a dureza do filme.

Em outro trabalho, JIN *et al.* (2017) avaliaram interfaces desenvolvidas por sistemas TiN/CrN onde períodos com 90 nm apresentaram camadas densas e interfaces bem definidas, enquanto períodos com apenas 20 nm registraram interfaces mais largas em zonas de aproximadamente 3,2 nm de espessura, havendo sinais de mistura e amorfização dos materiais. Evidenciou-se, então, que a construção de camadas maiores de TiN repercute em estruturas mais densas que evitam a interação iônica com as camadas sobrepostas, formando interfaces mais bem definidas e, portanto, menos coerentes.

Diferenças decorrentes da variação do tamanho de período foram observadas também por YALAMANCHILI *et al.* (2016) em interfaces de filmes TiN/ZrAlN. Enquanto filmes com tamanho de período menor que 5 nm apresentaram interfaces coerentes, períodos maiores que 10 nm apresentaram interfaces incoerentes, que passaram a semicoerentes quando crescidos em temperatura igual a 900 °C. Logo, as variações das interfaces foram atribuídas à mudança de arquitetura, onde a estrutura cristalina do AlN apresentou-se amorfizada nos filmes com períodos menores. Neste trabalho, as interfaces semicoerentes apresentaram mecanismos de endurecimento mais eficientes, resultando em filmes com dureza máxima de 34 GPa.

Em paralelo, outros pesquisadores estruturaram multicamadas com TiN buscando o avanço de propriedades a partir do processamento de interfaces semicoerentes (XU *et al.*, 2017; BHATTACHARYYA *et al.*, 2008). As interfaces semicoerentes formadas com o TiN, em muitos casos, mostra-se como ideal para equilibrar mecanismos de endurecimento com adesão entre camadas, o que proporciona melhor resistência aos filmes. Assim, fica evidente que a otimização das arquiteturas dos filmes, no sentido de favorecer a formação de interfaces semicoerentes, é um meio eficaz de aprimoramento das multicamadas.

2.5. Arquiteturas de multicamadas

Se por meio das multicamadas os pesquisadores têm levado os filmes finos a um patamar de resistência e aplicações antes não alcançado, por outro lado, as falhas de operação frente a exigências mecânicas ou a ambientes agressivos ainda são marcantes (RAGHAVAN *et al.*, 2015; ZHANG *et al.*, 2017). Logo, novas estratégias na formação de revestimentos multicamadas continuam sendo pesquisadas.

Tradicionalmente, é uma constante na literatura a configuração de multicamadas com bicamadas que se repetem ao longo de toda a espessura. Assim, tenham as bicamadas razões de espessuras Me:MeN iguais ou diferentes, os filmes são considerados como iso-estruturados porque os períodos são todos iguais. De fato, bicamadas similares tendem a apresentar as mesmas microestruturas e propriedades. É importante observar tal fato porque um mesmo material pode apresentar estruturas distintas em função das espessuras das camadas em que se encontra.

Quando uma camada é muito fina, por exemplo, os retículos cristalinos de seu material constituinte podem não dispor das condições necessárias para cristalizarem no equilíbrio termodinâmico e formar fases metaestáveis, tornar a estrutura amorfa ou ainda levar a mudanças de orientações preferenciais de crescimento (texturizar). Consequentemente, propriedades diferentes daquelas originais do material podem ser desenvolvidas. Por vezes, tais propriedades podem ser úteis para as aplicações às quais os filmes se destinam.

Assim, o tamanho de período ganhou grande evidência como uma das variáveis mais pesquisadas em multicamadas. Em estudo sobre o tamanho de período de multicamadas CrN/TiN, por exemplo, OU *et al.* (2016) observaram que o aumento do tamanho de período (Λ) de 5,7 para 6,3 nm levou à formação de uma estrutura mais densa, com interfaces mais bem definidas e melhor adesão ao substrato, como também a dureza do filme foi elevada de 32 para 36 GPa e o índice de resistência à deformação plástica H^3/E^2 de 0,222 para 0,316. De outro lado, as multicamadas com 5,7 nm apresentaram camadas menos cristalinas com interfaces menos definidas e propriedades reduzidas.

Outra variável muito pesquisada na formulação de multicamadas é o número de bicamadas. YONEKURA *et al.* (2015), por exemplo, compararam efeitos de fadiga em filmes finos de CrN/Cr e observaram que multicamadas com 3, 4 e 5 períodos não delaminaram após 10^7 ciclos, registrando uma tensão à fadiga com valor de 150 MPa, mais alta que o substrato de TiAlV adotado. Por outro lado, uma multicamada com apenas 2 períodos não apresentou melhoria na resistência à fadiga para o substrato TiAlV, o que foi atribuído ao fato de uma baixa quantidade de interfaces internas não ser eficiente na supressão de trincas. Nesse trabalho, confirmou-se ainda que camadas mais finas de Cr ($\theta \leq 180$ nm) transmitiram trincas das camadas de CrN mais facilmente do que camadas maiores com 240 nm.

Por outro lado, é importante notar que camadas metálicas muito grandes tendem a formar multicamadas com valores de dureza próximos à dureza da camada metálica constituinte (BHATTACHARYYA *et al.*, 2008).

Como em revestimentos iso-estruturados as microestruturas presentes em uma bicamada são sempre similares às das outras, por causa da similaridade de tamanho, quando as condições de trabalho ultrapassam a resistência de uma bicamada é comum que o restante do filme logo entre em colapso. Isso acontece porque, tal como as propriedades resultantes de cada bicamada, as vulnerabilidades também tendem a ser idênticas ao longo do filme. Logo, os mecanismos de deterioração – como fratura, oxidação e corrosão – sucedem de forma análoga em toda a arquitetura (RAGHAVAN *et al.*, 2015).

Um meio de evitar que as falhas de uma multicamada sucedam analogamente por toda a espessura pode ser alcançado pela configuração de camadas com espessuras distintas ao longo do filme. Ou seja, mantendo-se os mesmos materiais, é possível variar a arquitetura de uma multicamada por meio da construção de bicamadas com razão Me/MeN variada em cada um dos períodos ou ainda com razão de Me/MeN constante e tamanho de período variado, conforme mostram as Figuras 6a e 6b, respectivamente. Quando um filme é constituído por bicamadas distintas, diz-se que ele é não iso-estruturado.

A estratégia de aumento do tamanho de uma determinada camada numa dada região pode ser útil também para alocar propriedades próprias de seu material num ponto específico do filme. De fato, o fortalecimento e o endurecimento de sistemas multicamadas foram explicados na literatura como resultantes de vários mecanismos, tais como: dissipação de energia por trincas, deflexão da propagação de trincas, relaxamento de tensões locais e plasticidade em nanoescala (ADAMS, 2015). Logo, como esses mecanismos são influenciados não apenas pelos efeitos das interfaces, mas também por características como tamanho de grão, estrutura cristalina e tensões residuais internas de cada camada, a mudança das espessuras das camadas ao longo do filme pode conferir respostas dinâmicas às exigências externas.

Consequentemente, em filmes não iso-estruturados o desenvolvimento de falhas pode ser conduzido de formas distintas. Para o caso de multicamadas Me/MeN com flutuações de módulo de elasticidade, por exemplo, a propagação de uma trinca pode ser controlada ora pela tensão cisalhante nas interfaces, ora pela tensão de tração no interior das camadas com maior valor de E.

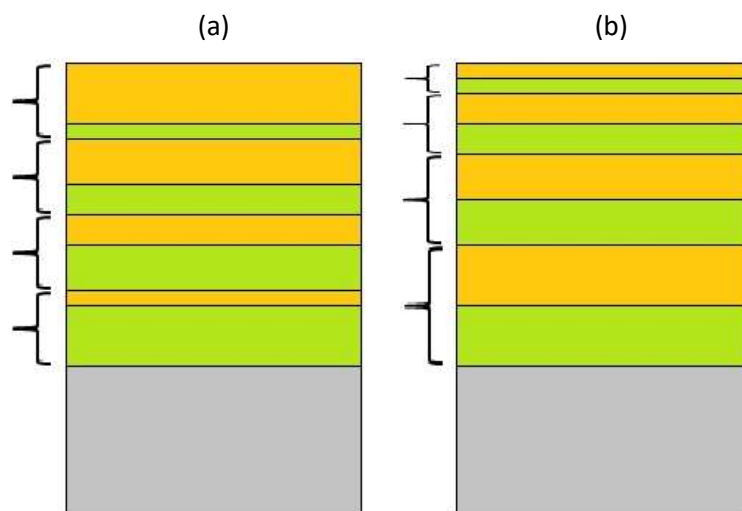


Figura 6: Exemplos de multicamadas não iso-estruturadas (a) com tamanho de período constante e razão entre materiais variada e (b) com razão entre materiais constante e tamanho de período variado - hierárquica.

Por meio da ordem de distribuição de camadas nos filmes torna-se possível trabalhar melhor características como resistência à corrosão, à oxidação, propriedades óticas, elétricas, assimilação de tensões externamente aplicadas, adesão ao substrato, etc. Neste sentido, novas arquiteturas de multicamadas passaram a ser pesquisadas e as multicamadas hierárquicas – similar à arquitetura apresentada na Figura 6c – foi recentemente desenvolvida. Essa arquitetura está fundamentada na redução do tamanho de período desde o contato filme/substrato até à superfície, de forma que a metade superior possui uma maior densidade de interfaces que a metade inferior. Assim, mecanismos de assimilação de tensões são reforçados ao longo do filme, melhorando a resistência ao desgaste.

RIVERA-TELLO *et al.* (2016) depositaram multicamadas WC/WCN/W de alta hierarquia (com redução gradual de espessura nas bicamadas em todo o filme) e baixa hierarquia (com mudança brusca no tamanho das espessuras) de acordo com o mostrado na Figura 7. Enquanto as camadas de WC apresentaram estruturas cristalinas nos maiores períodos, houve uma tendência de amorfização quando tiveram menor tamanho, com o acompanhamento da redução de tensões residuais.

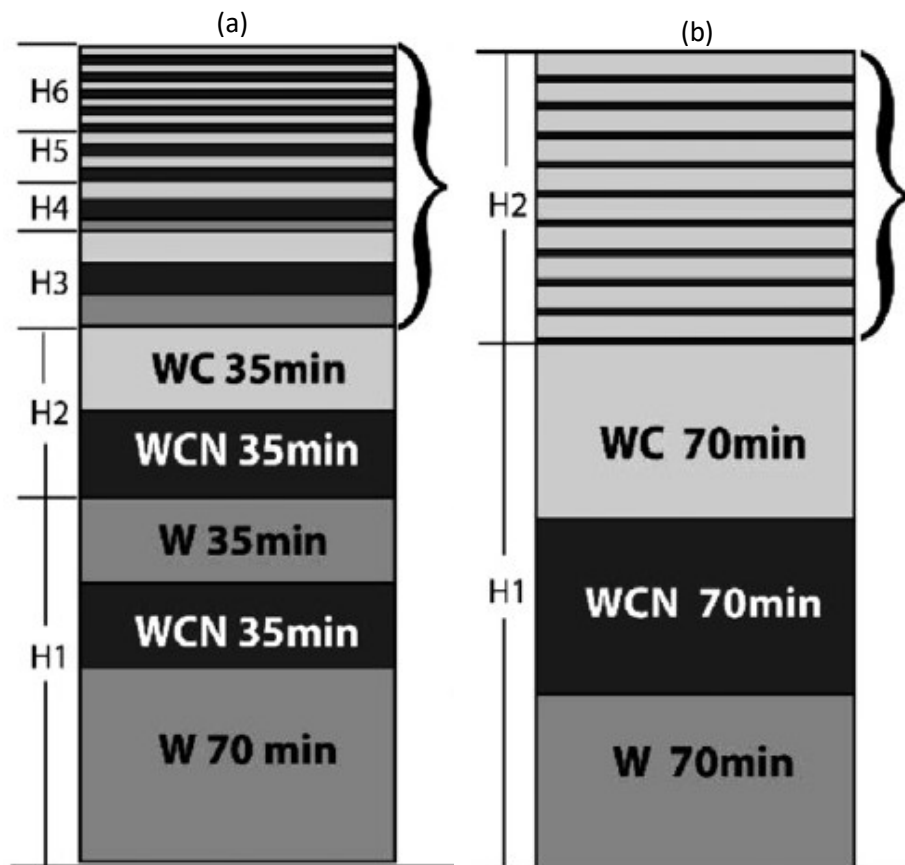


Figura 7: Multicamadas WC/WCN/W de (a) alta hierarquia e (b) baixa hierarquia (adaptado de RIVERA-TELLO *et al.*, 2016).

Neste trabalho, valores maiores de dureza foram registrados para a multicamada de alta hierarquia, sendo tal melhoria atribuída ao aumento da densidade de contornos de grão. Uma estrutura com grão pequenos e, portanto, maior quantidade de contornos de grão pode incrementar o número de discordâncias empilhadas e aumentar a resistência ao escoamento, o que é conhecido como efeito Hall-Petch. Portanto, observou-se que as camadas de menor tamanho presentes na arquitetura de alta hierarquia, ao apresentarem grãos de menor tamanho e aumentar a densidade de interfaces, bloquearam melhor as discordâncias ao longo da espessura, aumentando a dureza dos filmes. A rugosidade superficial e o coeficiente de atrito também foram melhorados no filme de alta hierarquia, diminuindo a taxa de desgaste em testes tribológicos.

Um outro tipo de arquitetura pesquisada na literatura é o de multicamadas com composição graduada, como mostrado na Figura 8. Nesse modelo, camadas constituídas por composições próximas de dois materiais diferentes são sobrepostas umas às outras de forma a criar um gradiente de concentração. Isso faz com que a força de ligação das interfaces seja alta, evitando delaminações. Além disso, quando em operação, esse tipo

arquitetura pode distribuir melhor as cargas externamente aplicadas por todo o filme, diminuindo o desgaste (YAO *et al.*, 2010; CARPIO *et al.*, 2016).

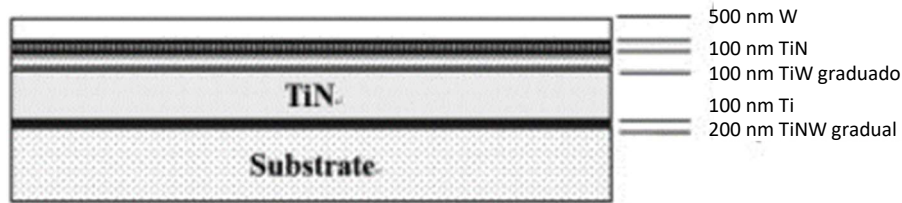


Figura 8: Exemplo de multicamada W/TiN com composição graduada (YAO *et al.*, 2010).

A partir do exposto, é possível perceber, num resumo, que se de um lado as interfaces incoerentes evitam o desenvolvimento de trincas ao longo da espessura, de outro elas podem levar a falhas por delaminação. Por outro lado, interfaces coerentes de composição graduada podem melhorar a adesão entre camadas, mas também criar vias para a difusão de agentes corrosivos e oxidantes.

Antagonismos também estão presentes nos tamanhos de períodos que, quando pequenos, favorecem propriedades mecânicas como a dureza, enquanto o aumento da razão de espessura de camadas metálicas pode favorecer a adesão e a tenacidade, mas diminuir a dureza. Além disso, a baixa resistência à oxidação dos elementos metálicos pode reduzir as propriedades mecânicas de todo um sistema de multicamadas quando sua quantidade não é apropriada.

2.6. Arquiteturas de multicamadas e propriedades mecânicas

ZHANG *et al.* (2017) compararam o mecanismo de fratura em multicamadas W/Ta e W/TiN/Ta em testes de tração e de flexão de três pontos, conforme mostra a Figura 9. Observaram, então, que embora a ductilidade dos filmes com TiN tenha sido menor, a resistência à tração foi aumentada quando comparada aos filmes W/Ta devido à força intrínseca do TiN e ao maior número de interfaces presentes na multicamada.

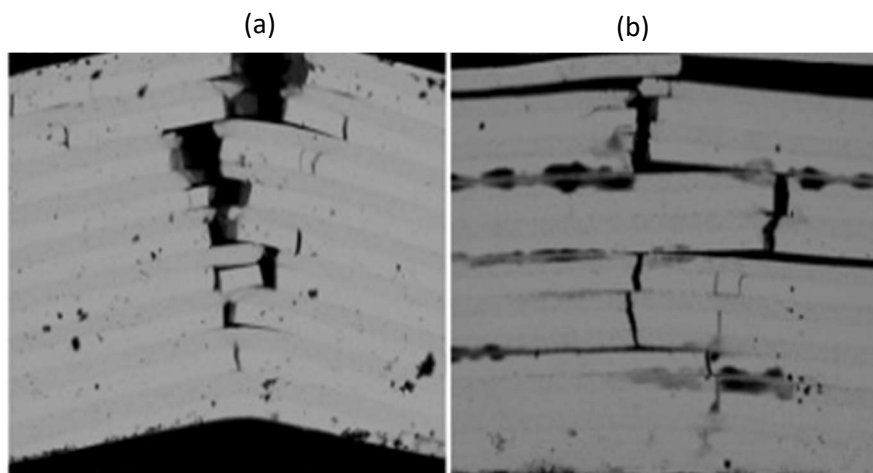


Figura 9: Mecanismos de fraturas em multicamadas (a) W/Ta e (b) W/TiN/Ta (ZHANG *et al.*, 2017).

Nesse estudo, enquanto o filme de W/Ta apresentou uma fratura verticalizada, no filme com a camada de TiN foram geradas microtrincas em pontos diferentes das camadas metálicas, como resultado da melhor distribuição da carga pelo aumento da tenacidade do filme. Contudo, a tendência de comportamento duro-frágil nos filmes com TiN afetou também as camadas metálicas, de forma que passaram a apresentar menor plasticidade em temperatura ambiente. Além disso, foram observados muitos pontos de delaminação nas interfaces.

Em outro estudo com multicamadas ZrN/Zr, VERMA e JAYARAM (2014) observaram a formação de interfaces onduladas e que ensaios de nanoindentação levaram ao surgimento de trincas nas interfaces quando camadas muito finas de metal foram construídas junto a camadas cerâmicas mais espessas ($\text{ZrN}_{150\text{nm}}/\text{Zr}_{10\text{nm}}$), conforme apresentado na Figura 10.

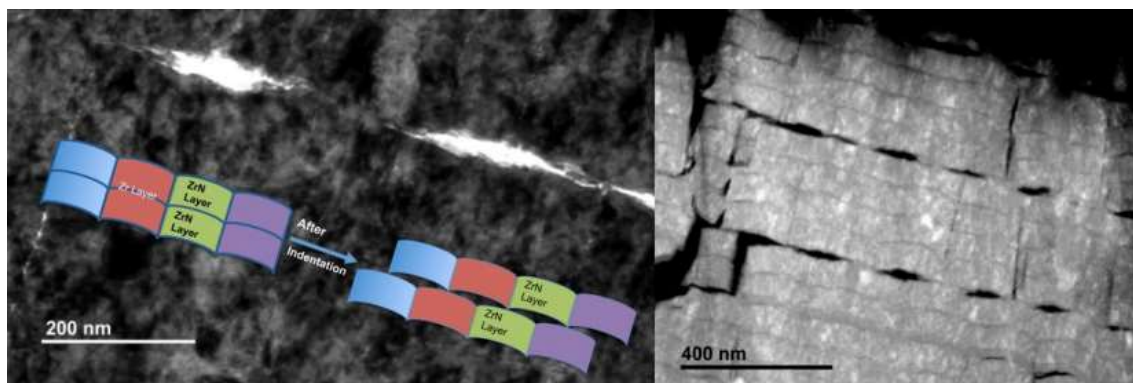


Figura 10: Mecanismo de fraturas em multicamadas ZrN/Zr onde a camada metálica é muito menos espessa que a cerâmica (VERMA e JAYARAM, 2014).

Notou-se que as delaminações das camadas foram dominadas pela tensão de cisalhamento, revelando a fraca adesão nas interfaces. O surgimento de fraturas verticais a partir das delaminações também indicou que a morfologia ondulada das interfaces pode reduzir a resistência mecânica dos filmes.

Em paralelo, WANG *et al.* (2014) avaliaram estratégias para o aumento da tenacidade de multicamadas a partir de quatro sistemas distintos (Ti/TiB₂, FeMn/TiB₂, Fe/VC e W/VC). Foi registrado, então, que filmes com razão de camada metálica maior que a de camada cerâmica tendem a apresentar tensão de fratura aumentada quando são utilizados metais com alto módulo de elasticidade, como o tungstênio. Tal configuração repercute no controle da tensão de cisalhamento e aumento da plasticidade do filme, o que faz com que as delaminações das interfaces sejam evitadas.

Outra estratégia destacada pelo grupo foi a formação de interfaces semicoerentes capazes de serem ativadas pelos deslocamentos internos das camadas e facilitarem as deformações plásticas. Adicionalmente, a redução do tamanho de grão e do tamanho de período também foram destacadas como estratégias de aumento de tenacidade em multicamadas por causa do efeito Hall-Petch.

Neste sentido, LIN *et al.* (2017) também estruturam três multicamadas de carbono tipo diamante (DLC, na sigla em inglês) de alta e baixa dureza com 10 períodos de ~60 nm cada, variando a razão de camada dura nos períodos em 30%, 50% e 70%. O filme com 30% de camada dura apresentou uma dureza (H) de 15,4 GPa, com 70% a dureza aumentou para H = 25,7 GPa, passando as tensões residuais de -1,4 para -3,5 GPa. Observaram, então, que tanto a dureza quanto a tensão residual e o módulo de elasticidade aumentaram com a porcentagem da camada dura, sendo que essas duas últimas propriedades seguiram a regra de misturas. Em ensaios bola-no-disco realizados com contracorpo de WC, entre as composições testadas aquela com 50% de camada dura e H = 18,0 GPa apresentou melhor resistência ao desgaste por combinar alta dureza e baixas tensões residuais.

Tais resultados indicam que a periodicidade com a qual as propriedades de cada material aparecem ao longo dos filmes controlam a resposta mecânica do filme às exigências externas. Pesquisas científicas também demonstraram que camadas cristalinas alternadas com camadas amorfas são ainda mais eficientes na prevenção de deslocamentos nas regiões de interface e que quanto maior a densidade de interfaces num filme, maior é o empilhamento de discordâncias nas descontinuidades internas (WU *et al.*, 2015; YONEKURA *et al.*, 2015; ADAMS, 2015).

Assim, é evidente que além da composição das camadas constituintes, é necessário controlar tanto a razão de espessura das camadas moles e duras quanto o tamanho do período das bicamadas, caso contrário os efeitos de fortalecimento de uma multicamada podem não aparecer. Portanto, as propriedades resultantes encontradas num filme fino de alta dureza do tipo multicamadas podem ser atribuídas, sobretudo, às variáveis de sua arquitetura.

2.7. Arquiteturas de multicamadas e ensaios corrosivos

Para estruturação de filmes finos de alta dureza com boas propriedades corrosivas, é comum que nitretos como TiN, CrN, ZrN, NbN, CeN bem como seus respectivos elementos metálicos puros, como Ti, Cr, Zr, Nb, Ce, sejam escolhidos. SHUKLA *et al.* (2017), por exemplo, estruturaram multicamadas Ti/TiN com variação da quantidade de períodos sobre substratos de aço AISI 316L e as compararam com o desempenho de um filme monolítico de TiN em solução aquosa de NaCl 3,5%. Notaram, então, que todas as multicamadas apresentaram superfícies menos rugosas e microestruturas mais densas que o filme de TiN puro, o que favoreceu a resistência à corrosão. Adicionalmente, notou-se que para filmes com aproximadamente 1600 nm de espessura a i_{corr} do filme com um único período Ti/TiN foi de $4,39 \times 10^{-7}$ mA/cm², com quatro períodos foi de $3,90 \times 10^{-7}$ mA/cm² e com dezesseis períodos de $1,05 \times 10^{-7}$ mA/cm². Assim, o aumento do número de interfaces presentes nos filmes foi destacado como a principal variável de melhoria das propriedades corrosivas por conta da inibição de propagação de pites.

Também é sabido que camadas metálicas de Ti podem reagir com soluções aquosas e formar espécies como TiO₂ e Ti(OH)₄ capazes de criar camadas nanométricas que diminuem o potencial de corrosão, passivando os processos corrosivos (GHASEMIA *et al.*, 2017; DOMÍNGUEZ-CRESPO *et al.*, 2018). Similarmente, outros metais também foram apontados como capazes de reagir com soluções aquosas para formar camadas de passivação, como o Cr que reage com oxigênio resultando no óxido Cr₂O₃ ou com hidroxilas formando Cr(OH)₃.

Neste sentido, Fangfang WANG *et al.* (2017) estudaram propriedades anti-corrosivas de filmes de cromo com espessura de 1 µm depositados sobre diferentes tipos de aço e registraram uma proteção maior que 98% em solução de NaCl 3,5% para todas as amostras. Para um filme crescido sobre aço M50NiL, por exemplo, um ensaio de polarização anódica levou à formação de uma camada de passivação de aproximadamente 1,07 nm composta em sua maioria de Cr₂O₃.

Em geral, o principal mecanismo de corrosão em multicamadas é a corrosão por pites que inicia na superfície e, a partir do desenvolvimento dos pites, cresce em diâmetro e profundidade até o interior do filme, atingindo camadas mais internas. A Figura 11 apresenta multicamadas Hf/HfN que passaram pelo processo de corrosão por pite.

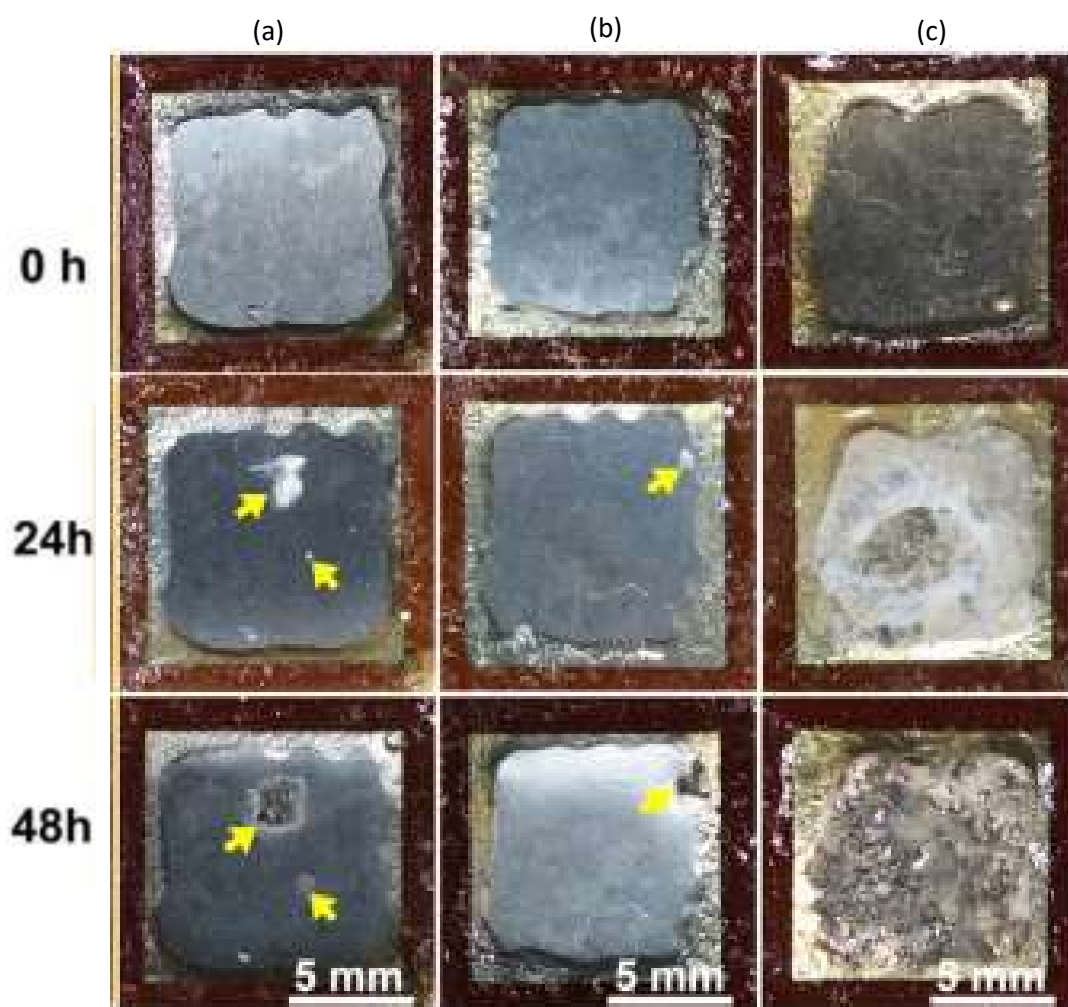


Figura 11: Corrosão de multicamadas ($\theta = 10 \mu\text{m}$) com períodos Hf/HfN de (coluna a) 800/200 nm, (coluna b) 700/300 nm e (coluna c) 5/5 μm , depositados sobre ligas de magnésio AZ91D e ensaiados com *spray* de solução aquosa NaCl 5% (adaptado de ZHANG *et al.*, 2018).

A partir da Figura 11 é possível perceber que tanto a quantidade de interfaces quanto a razão Hf/HfN afetou as propriedades corrosivas das multicamadas, de forma que aquela apresentada na “coluna c”, tendo uma única interface Hf/HfN, apresentou o pior desempenho. O filme apresentado na “coluna b”, com maior quantidade de HfN do que o filme da “coluna a”, apresentou uma maior resistência à formação e desenvolvimento de pites. O melhor desempenho foi atribuído à supressão do crescimento colunar

promovido pelas camadas de Hf e consequente ao aumento da densidade do filme, que fortaleceu a barreira contra a penetração da solução.

Dessa forma, tem-se que a supressão das colunas evita a penetração de soluções pelo interior da camada, dificultando a corrosão. Isso acontece por efeitos similares àqueles presentes nos mecanismos de oxidação: o aumento da densidade de uma estrutura tende a dificultar a mobilidade dos átomos presentes no meio ambiente por seu interior. Neste sentido, CHIPATECUA *et al.* (2012) também mostraram a partir de camadas Cr/CrN que tanto a redução do tamanho de período quanto a redução da espessura total de uma multicamada pode atribuir-lhe melhores propriedades anti-corrosivas, pois o acúmulo de defeitos ao longo da espessura tende a ser menor.

Embora existam muitos estudos que analisam as estruturas e propriedades de revestimentos do tipo multicamadas, poucos trabalhos na literatura versam sobre a ordem de distribuição de camadas em filmes finos não iso-estruturados. Logo, como diferentes camadas de um mesmo conjunto de materiais podem formar estruturas e propriedades específicas, ressalta-se que a consolidação do conhecimento sobre os efeitos da ordem de distribuição de camadas em filmes com diferentes arquiteturas pode servir como base para melhor distribuição espacial dos materiais em sistemas multicamadas que sejam mais resistentes à corrosão, à oxidação e a desgastes mecânicos.

2.8. Multicamadas do tipo Cr/TiN

O cromo e o nitreto de titânio foram utilizados juntos em multicamadas que apresentaram bons desempenhos mecânicos e anticorrosivos. Em geral, tem-se que a estruturação de multicamadas Cr/TiN é vantajosa porque as boas propriedades mecânicas e de resistência à oxidação do TiN somadas às propriedades anticorrosivas de camadas de Cr pode configurar filmes de alta dureza estáveis em variados tipos de ambientes.

Além disso, como o TiN depositado por *magnetron sputtering* costuma apresentar estrutura CFC e o Cr é cristalizado em CCC, a diferença entre as estruturas cristalinas tende a produzir interfaces com assimetrias que podem bloquear o crescimento de trincas ao longo da espessura dos filmes.

A utilização desses materiais numa mesma multicamada é favorável também porque o TiN funciona como uma barreira de difusão ao Cr. SABITZER *et al.* (2015), por exemplo, estudaram a difusão de Cr em filmes finos de TiN nas temperaturas de 600, 800 e 1000°C, bem como em temperatura ambiente, e registraram baixos coeficientes de difusão ($\sim 21 \times 10^{-12}$ cm²/s) para todas as temperaturas testadas.

Neste trabalho, observou-se ainda que os filmes de TiN com orientação preferencial de crescimento (111) são mais eficientes em bloquear a passagem do Cr e que a baixa difusão de Cr em seu interior não altera sua dureza original. Assim, camadas de Cr também foram empregadas como *interlayers* para filmes finos de TiN (OLIVEIRA *et al.*, 2017).

Por outro lado, a possibilidade de formação de espécies $Ti_xCr_{1-x}N$ por meio de solução sólida substitucional onde o Cr substitui átomos de Ti na matriz CFC do TiN foi observada por CHEN *et al.* (2013). Vantajosamente, neste estudo foi identificado que para teores de até 28 at.% Cr pode haver ganho na dureza de até 5 GPa para o TiN e texturização do filme também no plano TiN(200).

O fato de dois materiais terem baixa difusão entre si e, ainda, de poderem formar solução sólida parcial, pode ser favorável para construir interfaces semicoerentes entre as camadas de uma multicamada e, ao mesmo tempo, manter as microestruturas das camadas internas. Assim, apesar de ainda não haver muitos estudos sobre filmes finos do tipo multicamadas Cr/TiN, alguns pesquisadores estruturaram revestimentos com bicamadas desses materiais.

NAM *et al.* (2013) depositaram filmes Cr/TiN por *magnetron sputtering* sobre aço 316L e registraram uma diminuição da densidade de corrente de corrosão do substrato de 115,650 para 1,201 $\mu A/cm^2$, com eficiência de proteção de 98,96% para uma bicamada Cr/TiN = 3/7 ($\theta = 1 \mu m$). Neste estudo, observou-se também que a bicamada apresentou as fases β -TiN e α -Cr com orientação preferencial de crescimento no plano (200).

Noutro trabalho, XIAO *et al.* (2019) avaliaram a resistência de uma bicamada Cr/TiN a choques térmicos e o grupo de EZAZI *et al.* (2014) estruturaram multicamadas TiCr/TiCrN e em ensaios tribológicos reciprocating realizados com aço AISI-316 registraram reduções de coeficiente de atrito do substrato AL7075-T6 de 0,3 para aproximadamente 0,1. No entanto, pesquisas sistemáticas sobre arquiteturas de filmes Cr/TiN ainda são escassas na literatura.

A partir do exposto, filmes finos Cr/TiN nos quais o material metálico é sempre a base da multicamada e o cerâmico a sua camada superficial foram formulados para este trabalho. Todos os filmes foram depositados por *magnetron sputtering* com composições, número de bicamadas e espessuras totais similares. Por outro lado, a ordem de distribuição das camadas foi variada de forma a configurar períodos com tamanhos e razões Cr/TiN distintas para cada amostra. Assim, é possível avaliar a influência da arquitetura das multicamadas nas nanoestruturas dos filmes e em propriedades como

dureza, módulo de elasticidade, adesão entre camadas, resistência à oxidação e à corrosão dos filmes, sem influência de variações provenientes de diferenças na composição.

2.9. Técnicas de caracterização

2.9.1. Microscopia eletrônica com emissão de campo e detector de elétrons retroespalhados

Microscópios eletrônicos de varredura (MEV) são utilizados para vários estudos de superfície, como análises morfológicas, visualização de fases, desenvolvimento de falhas e cálculos de tamanho de grão. Existem muitos casos, porém, em que não apenas a observação da superfície, mas também da seção transversal de uma amostra é importante.

Na área de filmes finos, as seções transversais podem fornecer informações como espessura do revestimento, formas de crescimento dos grãos, identificação das fases cristalinas e, no caso das multicamadas, descrição dessas variáveis em cada uma das camadas presentes.

Para a visualização de seções transversais de multicamadas, é comum que os microscópios sejam configurados com uma ponta de tungstênio extremamente fina que permite o aumento da densidade de elétrons emitidos, formando imagens com resolução de até $\sim 0,5$ nm. A Figura 12 apresenta uma comparação entre esses dois tipos de fontes de elétrons.

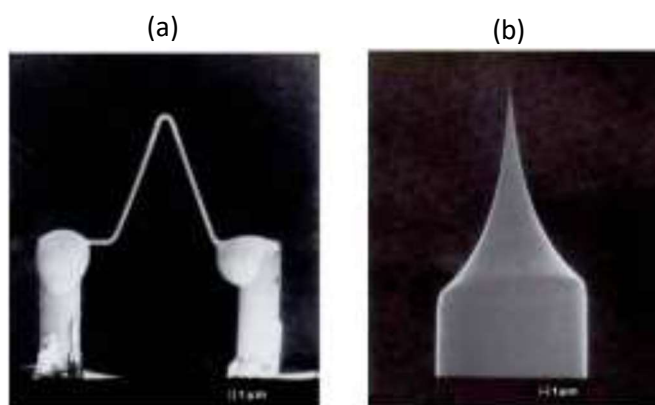


Figura 12: Comparação entre (a) um filamento comum de tungstênio e (b) uma ponta de tungstênio com emissão de campo (MALISKA, 2005).

A mudança de configuração faz com que a magnificação tradicional do MEV de até 300.000x alcance um aumento de até 1.000.000x e a técnica passa ser chamada de

Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (MEV-FEG, na sigla em inglês). Dentre as vantagens do aumento da magnificação, pode-se destacar a melhor resolução das imagens, que permite realizar medidas nanométricas com precisão.

Em geral, as imagens de uma microscopia eletrônica são formadas a partir dos elétrons secundários emitidos por parte das amostras incididas pelos feixes. Mas para o caso das análises de seções transversais de multicamadas é comum que detectores de elétrons retroespalhados sejam acoplados ao equipamento objetivando a formação de imagens com alto contraste.

Quando um elétron colide com um átomo, considera-se que ele sofre uma colisão elástica retornando ao meio em direções variadas (efeito Thomson). Nesse sentido, fases constituídas por átomos de maior tamanho atômico (Z) possuem uma probabilidade de retroespalhar maiores quantidades de elétrons incididos por causa dos maiores núcleos.

Assim, o retroespalhamento de elétrons numa dada porção de qualquer amostra é sempre proporcional ao número Z médio da fase ali presente. A partir de um detector de elétrons retroespalhados instalado acima da amostra analisada, como mostrado na Figura 13, torna-se possível obter informações relativas à sua composição, facilitando a identificação das fases presentes.

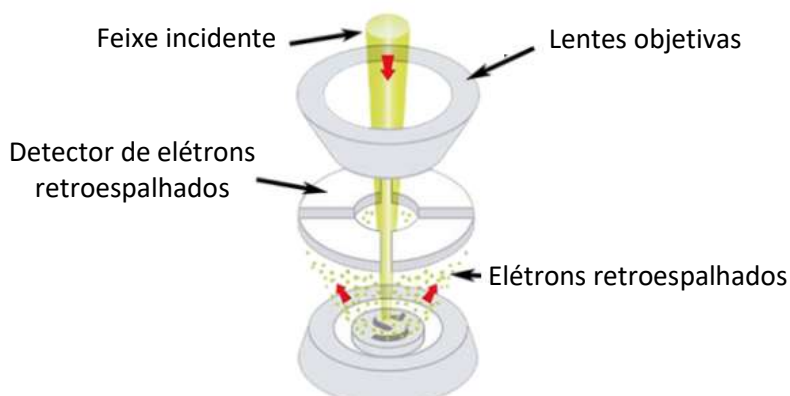


Figura 13: Esquematização de microscopia eletrônica de varredura com detector de elétrons retroespalhados (adaptado de NANOSCIENCE INSTRUMENTS, 2020-a).

Numa imagem gerada por elétrons retroespalhados o sinal mais brilhante indica uma estrutura com maior Z médio, enquanto as áreas mais escuras estão relacionadas a estruturas formadas por átomos de menor tamanho. Um exemplo de imagem gerada com elétrons retroespalhados é mostrado na Figura 14, onde a camada mais escura indica um filme fino de TiN e a mais clara, à base do filme, sua interlayer de Cr.

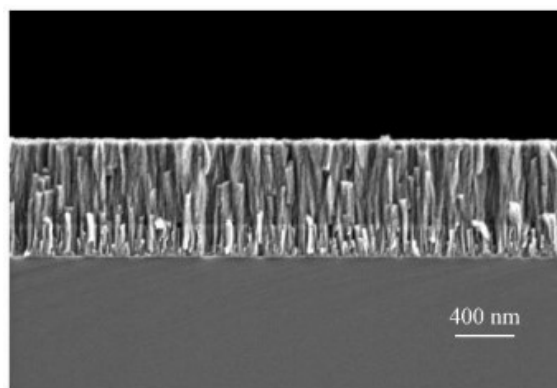


Figura 14: Imagem de filme fino de TiN com interlayer de Cr obtida por microscopia eletrônica com detector de elétrons retroespalhados (OLIVEIRA *et al.*, 2017).

No estudo de multicamadas, o contraste gerado nas imagens facilita a identificação do tamanho de período, zona de interface, tipo de arquitetura, morfologia de crescimento das camadas, além da espessura total do filme. Para tanto, é comum que muitas amostras sejam clivadas e passem por algum tipo de polimento mecânico.

O polimento às vezes dificulta a visualização, pois as diferentes camadas presentes numa multicamada podem, por exemplo, apresentar durezas distintas, de forma que o material mais macio é cortado com mais facilidade e a superfície polida torna-se irregular. Por isso, em muitos casos o preparo da seção transversal por meio do polimento é dispensado e, quando necessário, outras técnicas para o trabalho do perfil, como o desbaste com *sputtering* de Ar^+ ou com feixe de íons em foco (FIB, na sigla em inglês) podem ser utilizadas.

2.9.2. Espectroscopia de emissão óptica por descarga luminescente

Quando uma descarga elétrica atinge uma superfície, elétrons de camadas eletrônicas menos energéticas dos átomos ali presentes podem ser ejetados. A vacância eletrônica gerada, então, torna o átomo instável e elétrons de camadas mais energéticas passam para os orbitais menos energéticos, liberando parte de sua energia para o meio em forma de luz.

Em geral, a energia liberada pode ser detectada como uma emissão óptica característica, com informações específicas da frequência de radiação do movimento que a causou bem como do comprimento de onda associado. Portanto, tem-se que cada elemento químico, por possuir um tamanho atômico e uma eletrosfera particular, produz transições eletrônicas entre seus orbitais com liberações de energia singulares.

A partir disso, é possível que as linhas de emissão óptica de um material no qual transições eletrônicas são induzidas forneçam informações qualitativas e quantitativas sobre sua composição, desde que um detector capaz de difratar a luz emitida separando-a em comprimentos de onda específicos registre as intensidades de emissão, conforme esquematizado na Figura 15.

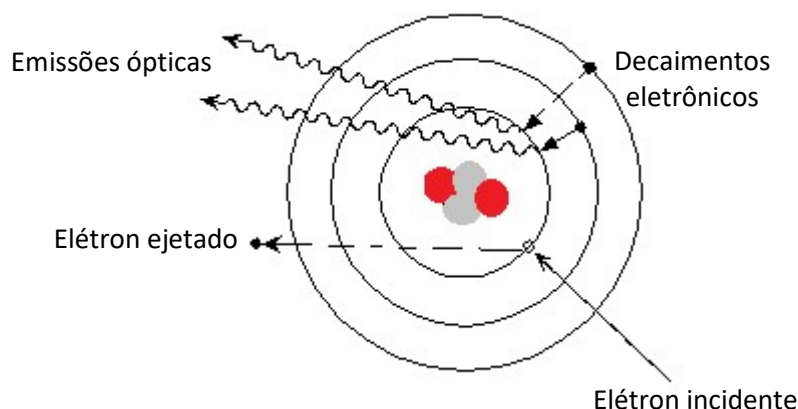


Figura 15: Esquematização de emissão óptica nuclear decorrente de transição eletrônica.

Com base na identificação desse fenômeno, muitas técnicas de emissão óptica foram desenvolvidas, dentre as quais a espectroscopia de emissão óptica por descarga luminescente (GD-OES, na sigla em inglês) se destaca por causa de sua rapidez e praticidade de análise, da precisão no exame de elementos-traço (com baixos níveis de composição) e do menor custo em relação a outros métodos de igual finalidade. Assim, a GD-OES tem sido usada para muitas análises de metais e de elementos leves como carbono e nitrogênio.

Nesta técnica, utiliza-se uma câmara de vácuo ambientada com argônio e fonte RF de alta tensão acoplada às paredes da câmara para a geração de um plasma com elétrons livres (e^-) e com íons Ar^+ . Assim como na técnica de *sputtering*, os íons Ar^+ são acelerados para a amostra que funciona como cátodo e tem seus átomos removidos por pulverização. Ao colidirem com elétrons de alta energia (~ 100 eV) presentes na atmosfera, são gerados choques inelásticos que excitam os átomos.

As espécies excitadas, por sua vez, emitem fótons com comprimento de onda característico e as intensidades das linhas emitidas são analisadas através de um espectrômetro óptico (MOLCHAN *et al.*, 2009; GAMEZ *et al.*, 2012). A Figura 16

apresenta uma esquematização desses processos de pulverização, excitação e emissão óptica.

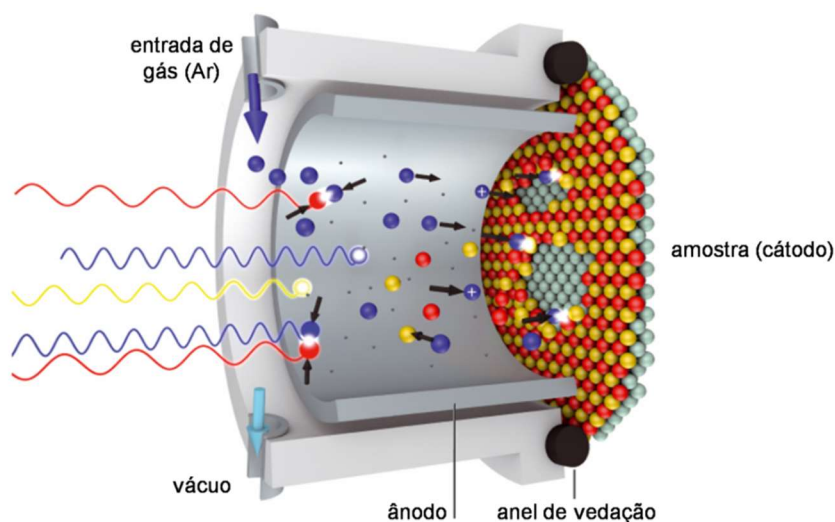


Figura 16: Princípio de funcionamento da técnica de GD-OES (SPECTRUMA ANALYTIK GMBH, 2018).

Os dados das intensidades medidas são processados por programas computacionais e, como as análises se dão com base na pulverização contínua das amostras, os elementos identificados são relacionados à profundidade, tendo o tempo de ensaio uma relação direta com a profundidade da amostra. Sendo efetuada uma calibração prévia, é possível que a técnica forneça informações tanto qualitativas quanto quantitativas sobre os elementos presentes nas amostras.

2.9.3. Difração de raios X com ângulo rasante

Técnicas de difração de raios X são amplamente utilizadas para investigar estruturas cristalinas de minerais. Por meio delas é possível identificar fases, determinar distâncias interplanares, parâmetros de rede, tensões residuais e, ainda, tamanhos de cristalito. Para tanto, um equipamento constituído por fonte emissora e detector de raios X é utilizado para induzir e avaliar difrações desse tipo de onda em retículos cristalinos dos mais variados tipos de amostra.

Nesse contexto, a Lei de Bragg expressa na Equação 2 ganhou evidência por relacionar o comprimento de onda do feixe incidente (λ) ao seno dos ângulos de detecção ($\text{sen}\theta$) por meio das distâncias interplanares (d) dos planos cristalográficos.

$$n\lambda = 2d \cdot \text{sen}\theta \quad (\text{Eq. 2})$$

Para satisfação da Lei de Bragg, a distância do caminho percorrido pelos feixes difratados em camadas interiores deve ser um múltiplo inteiro do comprimento de onda dos raios incidentes. Além disso, é necessário que o detector esteja posicionado num ângulo equivalente ao ângulo de incidência dos raios X na amostra, de forma que o ângulo registrado cada vez que a Lei de Bragg é satisfeita é duas vezes o valor do ângulo de difração.

Em geral, a geometria de reflexão mais empregada nas análises é a θ - 2θ Bragg-Brentano, na qual o ângulo de incidência é igual ao ângulo do feixe difratado na superfície da amostra inspecionada, ou seja, tanto o ângulo de incidência quanto o de detecção são variados. Contudo, nessa configuração os raios-X com grandes ângulos de incidência tendem a penetrar algumas centenas de micrômetros dentro dos materiais, de forma que os sinais referentes as primeiras camadas atômicas das amostras são escondidos. Assim, a análise de amostras nanométricas como revestimentos do tipo filmes finos é inviabilizada.

Objetivando contornar esse efeito, outros tipos de configuração de incidência com baixo ângulo foram desenvolvidos a fim de otimizar a difração em regiões mais próximas da superfície e minimizar a contribuição do substrato. Foi nesse contexto que a técnica de difração de raios X de ângulo rasante (GAXRD, na sigla em inglês), em que a geometria de Bragg-Brentano é modificada para fornecer um resultado de difração de pequenas profundidades da amostra, foi criada. Nela, o ângulo de incidência (α) costuma ser fixado em valores entre $0,5^\circ$ e $5,0^\circ$, tal como mostrado na Figura 17.

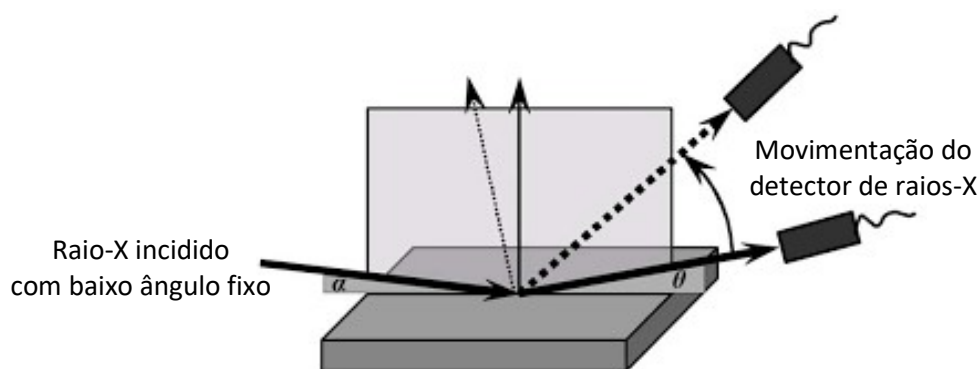


Figura 17: Esquematização da difração de raios-X com ângulo rasante – GAXRD (BOUROUSHIAN e KOSANOVIC, 2012).

Assim, a caracterização de superfícies, interfaces e filmes ultrafinos é viabilizada, podendo ser aplicada no estudo de filmes finos do tipo multicamada. Os difratogramas gerados na técnica de GAXRD não alteram as posições 2θ de identificação dos planos cristalográficos das amostras, apenas melhora o sinal dos picos difratados na superfície, tal como mostra a comparação presente na Figura 18. Por conseguinte, o banco de dados universal de fichas cristalográficas *power diffraction file* (PDF) pode ser usado para identificação das fases.

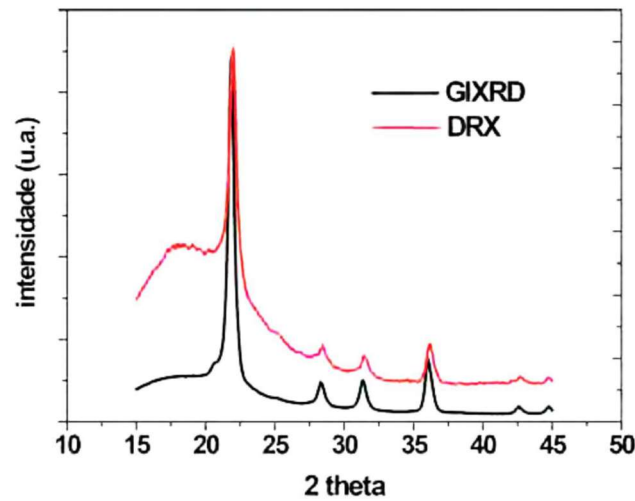


Figura 18: Difratogramas de raios X de amostra de opala obtidos pelas técnicas de DRX convencional e GAXRD (HINRICHS, 2014).

Por meio da técnica de difração de raios-X, é possível ainda determinar outras variáveis da estrutura dos sólidos cristalinos, a exemplo do parâmetro de rede (a). Para o caso de estruturas cúbicas, têm-se que a distância interplanar se relaciona com os planos dos retículos cristalinos seguindo a Equação 3:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad \text{Eq. 3}$$

Onde “hkl” são os índices de Miller do plano cúbico de difração, “d” é a distância interplanar e “a” o parâmetro de rede referente ao plano cristalino.

A partir da simetria entre os parâmetros de rede de duas ou mais fases presentes em revestimentos do tipo multicamadas é possível avaliar a equivalência entre os retículos cristalinos do sistema, o que pode auxiliar na caracterização do tipo de interfaces.

2.9.4. Perfilometria ótica

A perfilometria ótica é uma técnica não destrutiva para metrologia de superfícies que opera sem contato. O objetivo básico é aproveitar reflexões de feixes de luz incididos sobre uma amostra, de forma que se possa descrever a superfície em três dimensões (3D). Para tanto, a luz de uma lâmpada é dividida em dois caminhos por um divisor de feixes que direciona parte da luz para a superfície a ser analisada e outra parte para um espelho referência, tal como mostrado na Figura 19.

Os reflexos das duas superfícies são recombinados e projetados em um mesmo detector onde se podem analisar interferências ocorridas no trajeto da luz e, por meio delas, se obtêm informações sobre os contornos da superfície em teste. A resolução vertical da superfície é da ordem de nanômetros e a resolução lateral está tipicamente na faixa de 0,3 – 8,0 microns.

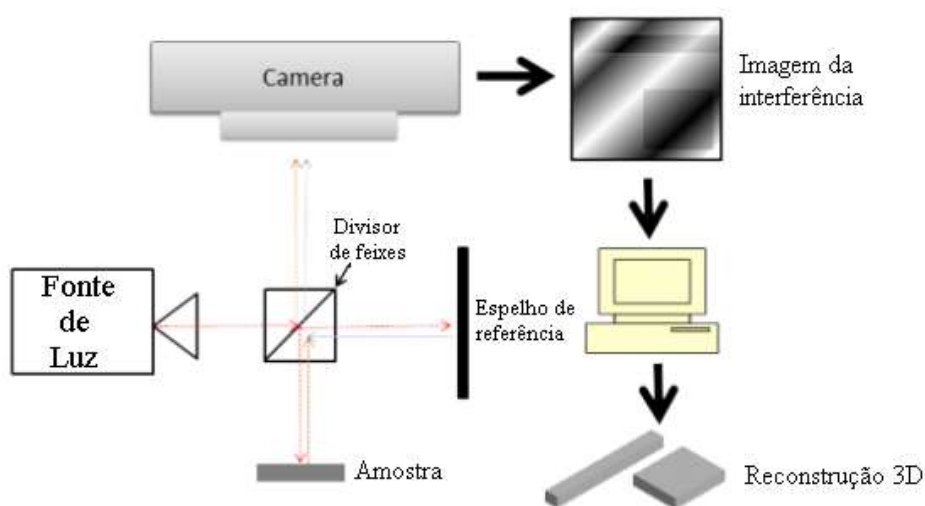


Figura 19: Mecanismo de funcionamento da perfilometria ótica (NANOSCIENCE INSTRUMENTS, 2020-b).

Como vantagens desta técnica, podem ser destacadas a projeção de uma imagem real e a aquisição rápida de dados em grandes áreas nas direções X, Y e Z, sendo grande a faixa de medição para o eixo Z – que varia desde alguns nanômetros até alturas de 2 cm. Logo, sua utilização ganhou espaço na análise de topografias de superfície e na definição de propriedades com a rugosidade superficial.

Em relação aos filmes finos, essa técnica é comumente utilizada também para avaliação de trilhas de desgaste formadas após testes tribológicos, pelas quais se pode calcular o volume de material removido e a taxa de desgaste, além de deformações nano

e micrométricas resultantes. Uma outra possibilidade de sua utilização é a medição de espessuras de revestimentos por meio de degraus presentes nas amostras.

2.9.5. Ensaio de risco (*scratch test*)

O funcionamento de um revestimento depende fortemente de sua adesão ao substrato, pois, uma vez que ocorre o seu deslocamento, a superfície recoberta fica diretamente vulnerável às condições do meio em que está. Neste sentido, métodos para determinar a resistência à abrasão e ao desgaste de materiais quando submetidos a cargas externas foram desenvolvidos, dentre os quais o teste de risco é um dos mais utilizados por sua rapidez e eficácia na investigação de falhas.

O objetivo do teste é encontrar as chamadas cargas críticas (L_c) em que ocorrem falhas como deformações plásticas, fissuras, trincas, delaminação entre camadas nos sistemas do tipo multicamadas e deslocamento do substrato. Assim, as cargas externamente aplicadas podem ser relacionadas às propriedades adesivas, coesivas e de resistência tribológica de um revestimento.

Para tanto, um indentador de diamante geralmente do tipo Rockwell é arrastado sobre a superfície investigada num movimento linear e a uma velocidade constante, com aumento progressivo da força. A Figura 20 apresenta uma esquematização do ensaio. No estudo de filmes finos as cargas aplicadas costumam variar desde dezenas a centenas de milinewtons.

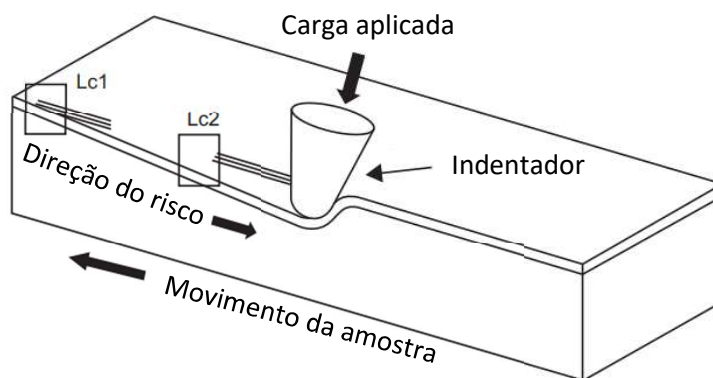


Figura 20: Esquematização do ensaio de risco (KALIDINDI & SUBASRI, 2015).

A passagem do indentador leva a diferentes tipos de fratura que podem ser analisados microscopicamente após o teste e correlacionados com a carga aplicada no momento de ocorrência, apontando suas cargas críticas características. Assim, é possível

mensurar propriedades como a força de adesão do revestimento ao substrato ou como a ductilidade/fragilidade da estrutura. A Figura 21 apresenta alguns mecanismos de fratura dúctil (Fig. 21a-d) e frágil (Fig. 21e-i).

Revestimentos mais frágeis, geralmente de alta dureza, costumam apresentar rachaduras que ultrapassam as bordas da trilha, enquanto revestimentos dúcteis tendem a produzir trincas menores, que ficam confinadas na área da trilha de desgaste. Contudo, nem sempre esses mecanismos de falhas podem ser identificados pelo microscópio.

Durante os ensaios, a profundidade de penetração, o coeficiente de atrito e sinais de emissão acústica gerados a partir da interação penetrador-amostra são gravados. Assim, é comum que mudanças repentinas nessas variáveis sejam utilizadas como variáveis auxiliares para identificação dos fenômenos de falhas.

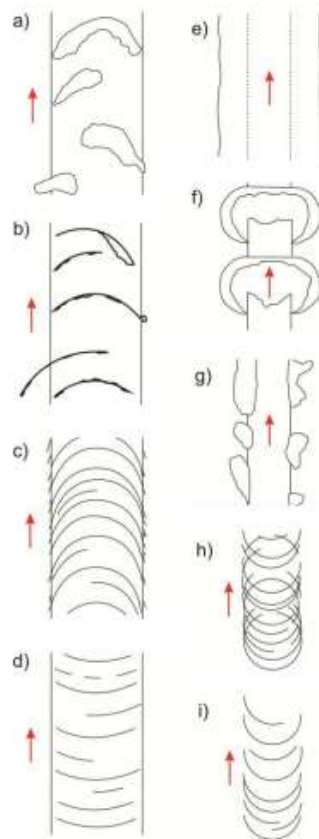


Figura 21: Tipos de fratura (a-d) dúcteis e (e-i) frágeis identificadas microscopicamente em trilhas de testes de risco (adaptado de BULL, 1991).

2.9.6. Ensaio tribológico linear-alternado

Os equipamentos destinados para testes tribológicos são conhecidos como tribotestes, sendo chamados também de tribômetros, e é a geometria do ensaio empregada

a eles que costuma classificá-los. Contudo, todos eles, em geral, apresentam como resposta de ensaio o coeficiente de atrito derivado do contato de uma dada amostra com outro tipo de material.

Quando duas superfícies em contato apresentam movimento relativo, surge uma força de resistência ao movimento denominada fricção ou força de atrito (F_{at}). É a partir desta força que se pode obter o coeficiente de atrito (μ), que é a razão entre a F_{at} e a carga normal (N) desenvolvida pelo sistema. Assim, μ é entendido como uma grandeza adimensional que expressa a resistência ao movimento entre duas superfícies. Por conseguinte, as naturezas dos materiais em contato e suas rugosidades podem influenciar fortemente as medidas.

As medições de atrito costumam envolver a estimativa da força tangencial presente no movimento entre duas superfícies. Com isso, é possível denotar também que o coeficiente de atrito é influenciado pelo tipo de contato – ponto nominal, linha ou plano – e pelo tipo de movimento relativo aplicado numa avaliação.

Além dos equipamentos de teste convencionais disponíveis, mais recentemente foram desenvolvidos novos sistemas que permitem medir a fricção de forma simples em diferentes condições operacionais. Neste contexto, o ensaio tribológico linear-alternado (*reciprocating*) passou a ser muito utilizado em laboratórios por sua versatilidade.

A geometria básica desse método consiste no deslocamento linear perpendicular ao contato entre uma esfera e um plano, como apresentado na Figura 22. Durante o ensaio a força de atrito é continuamente medida e armazenada, sendo a força normal mantida constante.

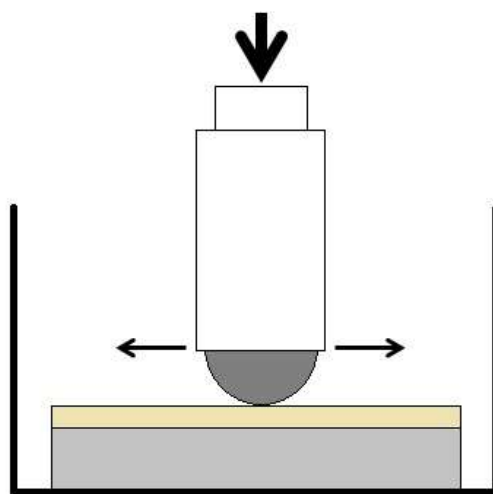


Figura 22: Mecanismo de funcionamento do ensaio tribológico linear-alternado (*reciprocating*).

É interessante notar que apesar de a direção de deslizamento ser sempre a mesma, o sentido é periodicamente mudado, daí o nome “linear-alternado”. Nesse tipo de equipamento costuma ser possível realizar testes secos, lubrificados, em temperatura ambiente ou ainda com aplicação de temperatura. Além da natureza e dimensões do material do contra-corpo, a carga aplicada, a frequência do movimento e o comprimento da trilha de deslizamento são variáveis importantes do processo, as quais devem ser escolhidas de acordo com requisitos pré-definidos.

III.METODOLOGIA

3.1. Escolha e preparo dos substratos

3.1.1. Substratos de silício

Substratos de silício com 1 cm² foram adotados neste trabalho objetivando a utilização das técnicas de MEV-FEG, GDOES, DRX, nanodureza e oxidação. As amostras foram lavadas com diferentes tipos de solução em banho ultrassônico (Soniclean 2PS – Sanders do Brasil) para favorecer a aderência dos filmes depositados.

A primeira sessão de banho foi realizada com água destilada e detergente para remoção de gorduras, tendo duração de 15 min; outras três sessões, apenas com água destilada, tiveram duração de 5 min cada com o objetivo de eliminar resquícios de detergente nos substratos; e uma última, novamente de 15 min, foi realizada com acetona.

As amostras foram ainda mergulhadas em solução aquosa de ácido fluorídrico 5 %(v/v) para remoção de possíveis camadas de óxido e, por fim, em água destilada. Após os procedimentos de lavagem, os substratos foram secos com sopros de ar de forma a eliminar qualquer gotícula de suas superfícies e inseridos, imediatamente, na pré-câmara de deposição, para início do vácuo. É importante que o procedimento de secagem da amostra seja feito rapidamente, de forma a evitar que partículas da atmosfera se depositem no substrato e provoquem posteriores problemas de adesão nos filmes.

3.1.2. Substratos de aço

Placas de aço inoxidável 304 com 4 cm² foram utilizadas para os ensaios de scratch test, ensaios tribológicos e de corrosão, objetivando figurar superfícies metálicas passíveis de danos em operações de contato e em ambiente agressivo. Para a obtenção de superfícies uniformes e minimização de sua influência no crescimento dos filmes finos, os substratos foram trabalhados com lixas d'água de várias granulometrias, seguindo a ordem: 80, 120, 240, 400, 600, 800, 1200 e 2400.

Posteriormente, efetuou-se o polimento dos mesmos com pasta de diamante (granulometria aproximada entre 0,4 a 2 µm) em panos especiais para polimento. Terminado esse processo, as amostras foram lavadas com água corrente, mergulhadas em acetona e levadas para banho ultrassônico por 15 min. Ao serem retiradas da imersão, as amostras foram igualmente secas conforme procedimento descrito anteriormente e rapidamente inseridas no aparelho de deposição.

3.2. Limpeza e condicionamento da câmara de vácuo

Os filmes finos foram depositados em câmara de vácuo desenvolvida para processos de *magnetron sputtering* Orion 5-HV (AJA) equipada com fluxímetro para o gás argônio (Ar) (pureza de 99,999%). Preliminarmente às deposições, a câmara de deposição foi ambientada em alto vácuo (pressão base = 10^{-5} Pa) por cerca de 48h, passando por seis ciclos de aquecimento a 200 °C com duração de 60 minutos cada, a fim de eliminar possíveis contaminantes da atmosfera, como vapor d'água e oxigênio (O₂) adsorvidos às paredes da câmara. A linha do gás Ar foi ainda fluída por 10 min com fluxo de 20 sccm, visando eliminar contaminantes que por processos difusionais possam adentrar à linha.

3.3. Deposição dos filmes finos

Para as deposições dos filmes finos, foram utilizados alvos de Cr (99,99%) e TiN (99,85%), ambos com 2,0” de diâmetro, instalados em fonte DC e RF, respectivamente. Antes de cada deposição, os alvos foram submetidos a *sputtering* com Ar por cinco minutos, objetivando a remoção de óxidos e outras impurezas. A pressão de trabalho adotada em todas as deposições foi de 0,4 Pa de argônio, de forma a equilibrar o caminho médio livre e o mantimento do plasma.

Antes das deposições dos filmes, as taxas de deposição (td) de cada material foram estimadas a partir do monitor de espessura SQM-160, Sigma, instalado na câmara de vácuo. Para tanto, alguns testes com aplicação de potências variadas nas fontes DC e RF foram efetuados, ao que se registrou que na pressão de trabalho adotada a aplicação de DC com 60 W (7,52 W/cm²) no alvo de Cr levou a uma $td_{Cr} = 3,78$ nm/min e de RF com 250 W (31,35 W/cm²) no TiN resultou em $td_{TiN} = 3,00$ nm/min. A grande diferença entre as potências aplicadas se deve às eficiências de *sputtering* dos materiais, que costuma ser muito mais baixa em alvos cerâmicos que em metálicos por causa das maiores forças de ligação presentes.

Quatro diferentes tipos de multicamadas foram depositadas, conforme mostra a Figura 23. A multicamada tradicional (MT) foi escolhida para representar o tipo de arquitetura iso-estruturada comumente encontrado na literatura (LIN *et al.*, 2017; ARIAS *et al.*, 2015; YE *et al.*, 2019); a amostra M1 apresenta arquitetura do tipo hierárquica, desenvolvida nos últimos anos para otimização de propriedades mecânicas (RIVERA-TELLO *et al.*, 2016; GONG *et al.*, 2017); as outras duas amostras foram construídas com razão Me/MeN variada em cada período, a fim de distribuir períodos com gradientes de

concentração ao longo da espessura e simular multicamadas graduadas (YAO *et al.*, 2010; CARPIO *et al.*, 2016; HUANG *et al.*, 2016), tendo a M2 um aumento da quantidade de TiN em direção ao topo do filme e a M3 um aumento de Cr nesse mesmo sentido.

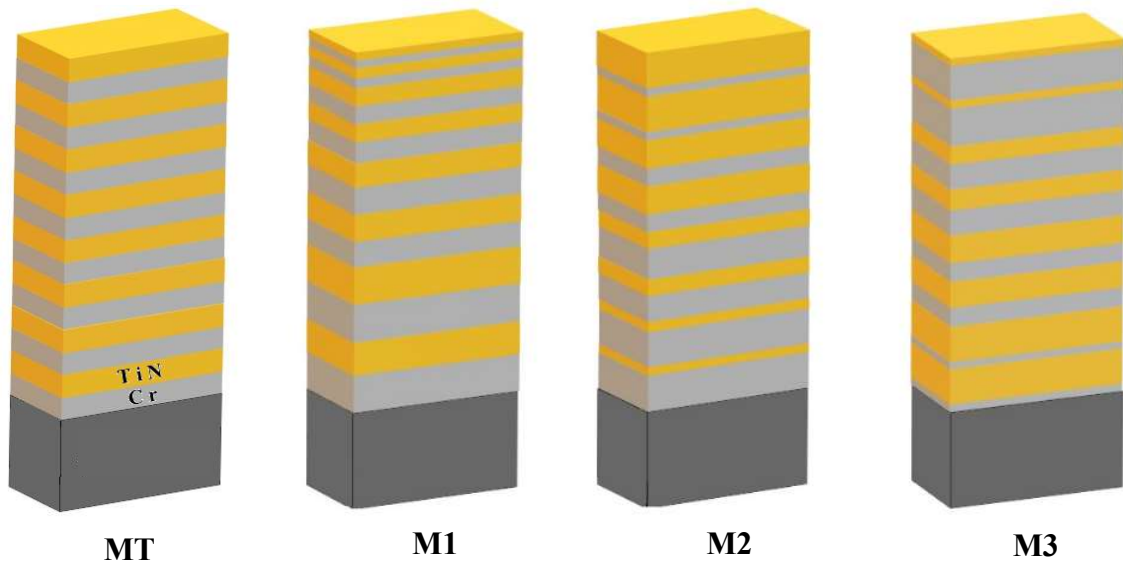


Figura 23: Representação esquemática das arquiteturas das amostras.

É importante evidenciar que todas as multicamadas foram projetadas de forma a apresentarem a mesma quantidade de Cr e TiN. Assim, as diferenças estruturais e de propriedades existentes entre os filmes podem ser discutidas apenas em função da variação de arquitetura entre os mesmos, que foi obtida a partir da abertura e fechamento de obturadores instalados acima dos alvos, conforme mostra a Figura 24.



Figura 24: Imagem do interior da câmara de deposição a vácuo Orion 5-HV, AJA com os obturadores instalados sobre os alvos de Cr (à esquerda) e TiN (à direita).

A exposição do substrato aos diferentes materiais foi realizada em tempos pré-estabelecidos por meio do programa Phase II J Computer Control (AJA INTERNATIONAL INC.), de modo a garantir a reprodutibilidade dos filmes. Além das multicamadas, filmes finos puros dos materiais de Cr e TiN também foram depositados para estudos preliminares. Todas as amostras foram depositadas em triplicata.

3.4. Caracterização dos filmes

3.4.1. Espectroscopia de raios X por dispersão em energia

As composições das multicamadas foram avaliadas por espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS, na sigla em inglês) com o equipamento (JEOL, JCM 5700) em 15 keV e magnificação de 1000x. As quantidades elementares foram calculadas a partir da média das contagens referentes às energias $K\alpha$ dos elementos em 3 regiões distintas de cada amostra.

3.4.2. MEV-FEG

Para análise das seções transversais das multicamadas, foi utilizada a técnica de microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG) no equipamento Auriga, Carl Zeiss, sendo a energia aplicada de 10 Kv e a magnificação de 40.000x, estando o detector de elétrons retroespalhados ativado. Também as superfícies foram analisadas, aplicando-se energia de 5 kV e aproximação máxima de 120.000x.

3.4.3. GD-OES

A espectroscopia de emissão óptica por descarga luminescente foi utilizada para análise dos perfis de composição química em profundidade no equipamento GD-Profiler2, Horiba, com o auxílio de um ânodo com diâmetro de 4 mm, pressão de 400 Pa e potência de fonte RF de 30 W e dados adquiridos a cada 0,01s.

As análises foram conduzidas no Laboratório de Caracterização de Superfícies em Nanoescala (LACASUNE) da Universidade de Caxias do Sul (UCS). A partir dos dados coletados, foram analisadas as intensidades emitidas dos elementos constituintes (composição em volume) presentes em cada amostra.

3.4.4. GAXRD

As estruturas cristalinas dos filmes finos foram caracterizadas por difração de raios X de ângulo rasante (GAXRD) com o difratômetro Shimadzu (XRD-6000). Para

tanto, foi utilizada radiação Cu-K α ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) e ângulo de incidência equivalente entre 1° e 5°. A tensão e a corrente aplicadas foram 30 kV e 30 mA, respectivamente.

3.4.5. Perfilometria ótica

As superfícies das amostras como depositadas foram analisadas no perfilômetro ótico Bruker (ContourGT) usando luz branca com lente objetiva de 20x e lente ótica de 1x, backscan de 30 μm , topscan de 30 μm e área de varredura de 1 cm^2 . A partir de tais análises, foi possível analisar a rugosidade dos filmes finos, o que foi feito aplicando-se o filtro de regressão Gaussiana *shotwave-pass* com *cutoff* de 0,08.

3.4.6. Nanodureza

Após a caracterização estrutural, foram executados ensaios de nanodureza (Instrumented Hardness Tests - IHT) em nanodurômetro (MicroMaterials NanoTest-600) acoplado com indentador Berkovich. A taxa de carga/descarga foi de 0,1 mN/s, sendo a carga normal inicial de 0,1 mN e o tempo de permanência na carga máxima de 5 s. Os resultados foram calculados a partir de 20 indentações e a penetração seguiu o método de OLIVER-PHARR (1992), respeitando o limite de 10% da profundidade máxima do filme.

3.4.7. Ensaio de risco (*scracth test*)

Os testes de risco (reveteste) foram realizados seguindo-se a norma ASTM c1624, utilizando o equipamento Scratch Tester Anton-Paar RST com penetrador Rockwell com um diâmetro de ponta de 200 μm . Em cada filme depositado sobre aço foram efetuados 03 riscos de 10 mm cada, espaçados em 2 mm, com carga progressiva de 1 N até 10 N, taxa de aplicação de carga de 10 N/min e velocidade de 10 mm/min.

3.4.8. Ensaios tribológicos (*reciprocating*)

Ensaio tribológico do tipo *reciprocating* foi realizado em tribômetro (Bruker UMT Tribolab) com esfera de aço cromo com diâmetro de 4,75 mm em temperatura ambiente. Foi adotada carga constante de 1 N, percurso da trilha de 5,5 mm e frequência de 2 Hz. A duração total de cada ensaio foi de 30 minutos.

3.4.9. Ensaios de oxidação

Os ensaios de oxidação foram realizados em forno tipo mufla nas temperaturas de 400 °C, 600 °C e 750 °C. A taxa de aquecimento foi de 10 °C/min e o tempo de permanência na temperatura máxima foi de 4 horas. Durante os ensaios, as amostras

estiveram expostas ao ambiente atmosférico e os filmes foram resfriados até a temperatura ambiente dentro do forno. Procedimento semelhante foi reportado por FRANZ *et al* (2010).

Análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas no equipamento JCM 5700, JEOL, a fim de avaliar as superfícies dos filmes oxidados. Para tanto, a energia aplicada foi de 5 kV e magnificação de 3000x.

3.4.10. Ensaios de corrosão

Os testes eletroquímicos foram realizados em solução aquosa de NaCl 3,5% usando um potenciostato Autolab PGSTAT 100N com módulo de impedância FRA32M. Uma célula eletroquímica com eletrodo saturado de calomelano (SCE, na sigla em inglês), como eletrodo de referência, contra eletrodo de platina e o filme fino depositado sobre aço como eletrodo de trabalho foi utilizada para os testes eletroquímicos.

As amostras foram imersas na solução por 3600 s antes de iniciar cada teste, a fim de estabilizar o potencial. As curvas de polarização potenciodinâmica foram obtidas a 1 mV/s começando em 30 mV abaixo do valor do potencial de circuito aberto observado. Os experimentos pararam quando a corrente anódica atingiu 1 mA/cm². Após os ensaios de polarização potenciodinâmica, testes de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foram conduzidos em outras regiões das amostras, em uma faixa de frequência entre 100 kHz e 5 mHz, com uma amplitude de potencial de 10 mV em relação ao potencial de corrosão.

IV.RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Composição, arquitetura e morfologia das multicamadas

Primeiramente, foram realizadas deposições de filmes finos de cromo e de nitreto de titânio puros para identificação das estruturas e propriedades desenvolvidas por esses materiais nas condições de trabalho adotadas. Filmes finos de metais de transição e de seus nitretos costumam apresentar cores características. Assim, o filme de Cr apresentou coloração prateada, tal como se espera para este metal, enquanto no TiN a cor obtida foi a dourada, que é um indicativo do composto estequiométrico (WUHRER *et al.*, 1996).

Em seguida, foram depositadas as multicamadas definidas para este trabalho, de acordo com os diferentes modelos de arquiteturas propostos. Os filmes foram crescidos nos substratos de silício e aço AISI 304 simultaneamente e fotografias das amostras como depositadas sobre aço estão apresentadas na Figura 25.

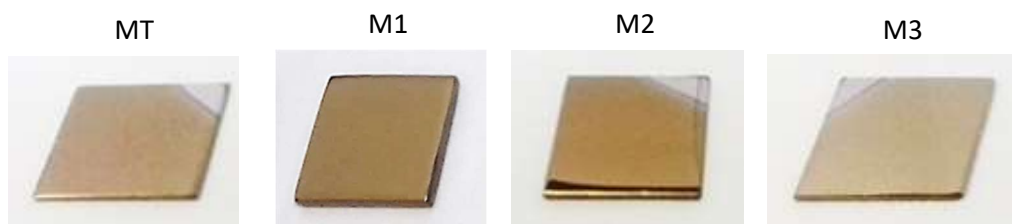


Figura 25: Fotografias das multicamadas (MT) tradicional/iso-estruturada, (M1) hierárquica, (M2) graduada com maior quantidade de TiN no volume superior e (M3) graduada com maior quantidade de Cr no volume superior do filme.

Todas as multicamadas apresentaram coloração dourada devido a camada superficial de todas elas ser constituída pelo nitreto de titânio, mas as intensidades da coloração foram distintas. Como para que a reflexão da cor característica de um material aconteça sem sofrer interferências do substrato ou de camadas inferiores é necessário que sua espessura seja de pelo menos 100 nm, tem-se que as diferentes intensidades de cor observadas se devem à variação das espessuras das camadas superficiais de TiN nas amostras.

Neste sentido, a amostra M2 apresentada na Figura 25, que foi pré-programada para ter a camada de TiN mais espessa na superfície, apresentou um dourado mais brilhante que as demais. Cores semelhantes foram observadas nos filmes depositados sobre silício.

4.1.1. Composição das multicamadas

As proporções gerais de cromo e titânio nos filmes finos foram verificadas por EDS. Para tanto, analisaram-se três regiões distintas em cada um dos filmes. As análises de todas as multicamadas apresentaram gráficos similares, indicando que os elementos foram homogeneamente distribuídos nos filmes. O espectrograma apresentado na Figura 26, de análise de uma região da amostra MT, pode ser tomado como modelo representativo da dispersão de energia de raios X em todas as análises efetuadas.

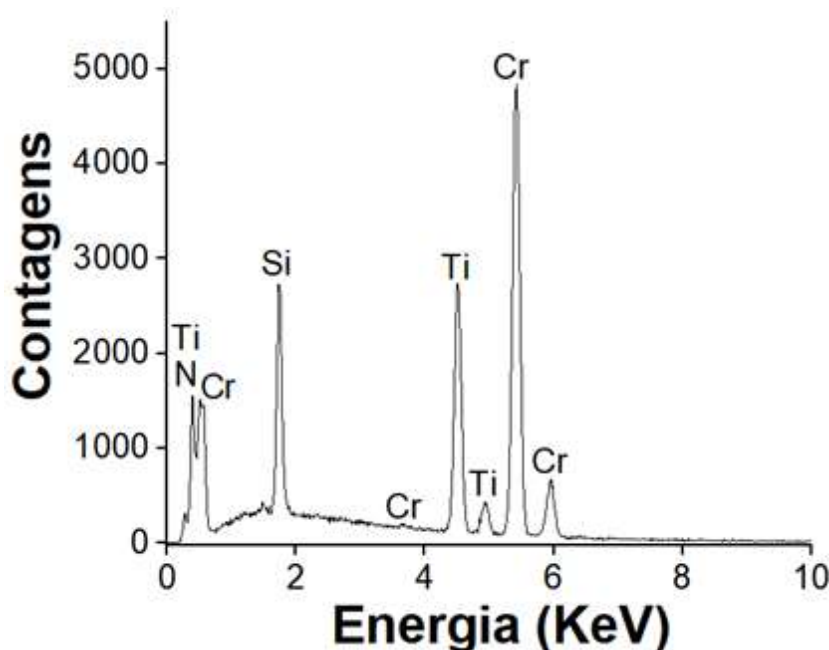


Figura 26: Espectrograma de EDS da região da multicamada Cr/TiN MT.

Como a técnica de EDS identifica e quantifica elementos em profundidades maiores que 800 nm, os dados adquiridos devem corresponder às espessuras totais dos filmes, pois foram programados para terem essa espessura. Por este motivo, o pico do silício correspondente ao substrato também foi identificado nas análises entre as energias 1 e 2 keV. A partir das três regiões analisadas em cada amostra, foram calculadas as médias das porcentagens elementares expressas na Tabela 1.

Tabela 1: Composição de Cr e TiN nas multicamadas.

Multicamada	Ti (at.%)	N (at.%)	Cr (at.%)	Cr/TiN
MT	23,39 ± 0,79	22,48 ± 1,44	54,13 ± 0,65	1,18
M1	23,82 ± 1,92	22,16 ± 2,39	54,02 ± 0,47	1,17
M2	22,57 ± 1,61	23,13 ± 2,85	54,30 ± 1,24	1,19
M3	22,51 ± 1,58	22,94 ± 1,94	54,55 ± 0,36	1,20

As porcentagens relativas dos elementos Cr e Ti foram aproximadamente as mesmas para todos os filmes, revelando uma boa uniformidade do processo de deposição. A relação Cr/TiN próxima a 1,2 em todos os filmes revela uma composição de aproximadamente 54,5 at.% de Cr e 45,5 at.% de TiN. Assim, os filmes apresentam quantidade de camada dura próxima à metade da composição, o que foi mostrado por LIN *et al.* (2017) como sendo adequado para equilibrar alta dureza com baixas tensões residuais.

A constância na composição dos filmes era buscada porque, ainda que as camadas tenham sido distribuídas em diferentes configurações entre as amostras, todas as multicamadas foram planejadas com os mesmos tempos totais de exposição do substrato aos diferentes materiais. É importante que as multicamadas apresentem composições similares para que suas estruturas e propriedades resultantes variem apenas em função da arquitetura, desprezando-se possíveis interferências por diferenças na composição.

4.1.2. Avaliação de seção transversal

A título de facilitar a compreensão, primeiramente serão mostrados os resultados referentes à amostra iso-estruturada MT. Os demais filmes serão apresentados em seguida junto a discussões comparativas.

4.1.2.1. Multicamada iso-estruturada

A Figura 27 apresenta micrografia da seção transversal obtida por MEV-FEG da amostra iso-estruturada MT. Por meio da detecção dos elétrons foi possível observar a existência de sistema do tipo multicamadas, sendo as linhas horizontais mais claras correlacionadas às camadas de Cr ($Z_{Cr} = 24$) e as mais escuras às camadas de Ti ($Z_{Ti} = 22$). O nitrogênio não deve contribuir significativamente para o sinal da micrografia por causa do seu menor número atômico ($Z_N = 7$), de forma que as colisões elétron-átomo ocorrem principalmente com os elementos metálicos.

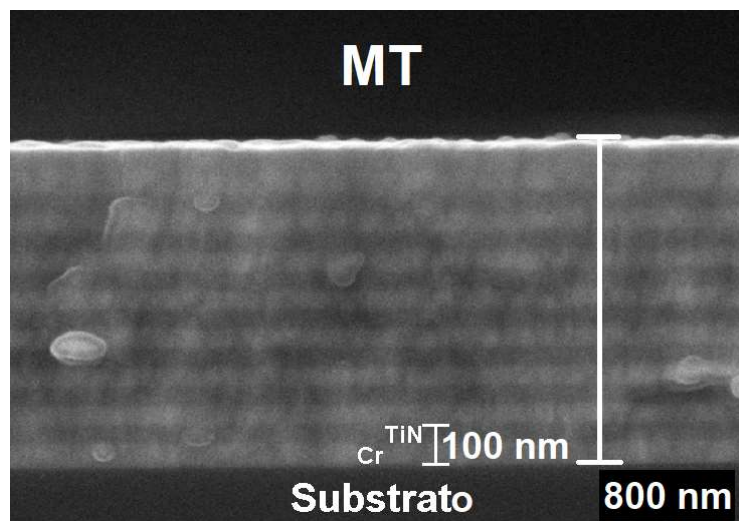


Figura 27: Imagem MEV-FEG de seção transversal da multicamada tradicional (MT) adquirida com magnificação de 50000x.

É possível constatar a formação de períodos com 100 nm constituídos por aproximadamente 50 nm de Cr e 50 nm de TiN. Foram identificadas 8 camadas de Cr e 8 camadas de TiN, totalizando 16 camadas individuais que caracterizam uma arquitetura iso-estruturada, similar àquelas tradicionalmente encontradas na literatura.

A espessura total do filme foi estimada em aproximadamente 800 nm. Tal fato indica que as taxas de deposição calculadas pelo monitor de espessura SQM-160 (Sigma) acoplado à câmara de vácuo apresentam boa correlação com o previsto pelos parâmetros adotados na metodologia deste trabalho. Assim, a arquitetura previamente planejada pôde ser atingida.

Pode-se perceber também a formação de uma nanoestrutura compacta e com baixa densidade de porosidade, onde a ocorrência de grãos do tipo colunar não é evidente. Esse aspecto sugere que as camadas de Cr criam muitos pontos de nucleação para o crescimento das camadas de TiN, e vice-versa, restringindo o alongamento dos grãos em morfologias colunares e tornando a estrutura mais densa. Comportamento similar foi observado por WANG *et al.* (2017) na estruturação de filmes finos Cr/CrN. É possível perceber também que as interfaces se apresentaram bem definidas e uniformes, sem aparências de padrão ondulado.

Para melhor descrição da composição ao longo da espessura, foi utilizada a técnica de GD-OES nas amostras depositadas sobre aço. A Figura 28 apresenta os resultados da multicamada tradicional, onde cada camada identificada está sinalada com a letra “C” e os elementos do substrato Fe e Cr podem ser vistos ao fim da análise. Como as

intensidades de sinal do Cr e do TiN foram muito distintas, os sinais referentes à camada de TiN foram ampliados, com o intuito de facilitar a visualização.

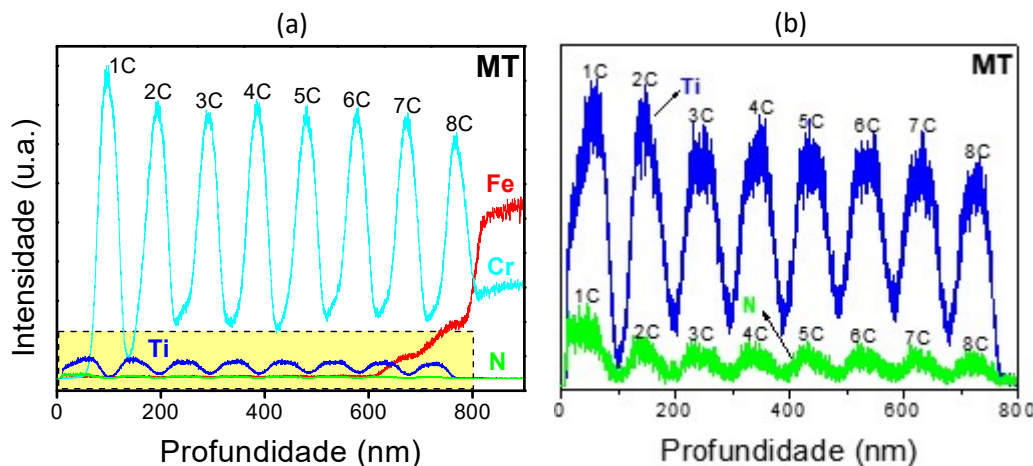


Figura 28: (a) Gráficos elementares de GD-OES da multicamada MT com (b) ampliação da região destacada para o TiN.

Por meio da região destacada em amarelo na Figura 28, é possível perceber que o primeiro sinal identificado ocorreu para o Ti, que evoluiu até aproximadamente 50 nm de profundidade e, em seguida, diminuiu, ao passo em que o Cr começou a ser registrado. Concordantemente, os picos de identificação do Cr ocorreram nas regiões de vale do Ti, e vice-versa. Esse comportamento revela que o material cerâmico e o metálico se alternam ao longo da estrutura sem a ocorrência de implantação de um dos elementos metálicos nas camadas de outro.

Nessa análise de GD-OES foram detectadas 8 camadas de Cr e 8 camadas de TiN, totalizando 16 camadas ao todo, o que está de acordo com a imagem de microscopia eletrônica apresentada na Figura 28. Por meio das larguras dos picos também é possível estimar que as espessuras de ambas as camadas de Cr e TiN foram de aproximadamente 50 nm, sendo o tamanho de período de 100 nm e a espessura total do filme de 800 nm. Tais resultados indicam uma boa equivalência entre as técnicas de MEV-FEG e GD-OES para a estimativa de espessuras em filmes finos do tipo multicamadas.

Na Figura 28a, as contagens referentes ao sinal do nitrogênio aparecem apenas como uma linha. Esse sinal mais baixo registrado para o N se deve a menor probabilidade de ocorrerem colisões inelásticas desse elemento com os elétrons utilizados na técnica. Por meio da Figura 28b, que apresenta uma ampliação do sinal referente ao material cerâmico, nota-se que a identificação do N seguiu um comportamento similar ao do Ti,

tendo seu sinal reduzido quando a identificação das camadas de Cr se inicia. Portanto, também não ocorreu difusão de N para as camadas de Cr.

As análises apresentadas sobre o perfil da amostra MT revelam que o sistema de multicamadas Cr/TiN tem boa estabilidade em temperatura ambiente para uma periodicidade de 100 nm.

4.1.2.2. Multicamadas não iso-estruturadas

Com base na metodologia empregada para avaliação da seção transversal da amostra MT, os demais filmes deste estudo foram também avaliados em busca das variações de arquitetura pré-projetadas. As micrografias das seções transversais das multicamadas estão apresentadas na Figura 29, estando a micrografia da amostra M1 disposta apresentada em maior tamanho para aprofundamento das discussões morfológicas.

Todas as amostras apresentaram as linhas claras e escuras referentes às camadas de Cr e de TiN, respectivamente, ocorrendo falta de nitidez para a separação de algumas bicamadas às superfícies dos filmes, o que deve estar relacionado a pequenos desvios no ângulo de posicionamento da amostra em relação ao detector de elétrons usado na técnica. É possível notar que há variação nas posições e espessuras das camadas entre as amostras, de forma que existe uma arquitetura singular em cada filme.

A multicamada M1 apresenta um perfil onde os tamanhos das camadas decrescem em direção à superfície em pares com 80, 60, 40 e 20 nm, resultando em períodos de 160, 120 80 e 40 nm, respectivamente, conforme indicado pelas medições na imagem apresentada na Figura 29. Essa ordem de distribuição das camadas caracteriza uma arquitetura do tipo hierárquica e a espessura total do filme foi estimada em aproximadamente 800 nm.

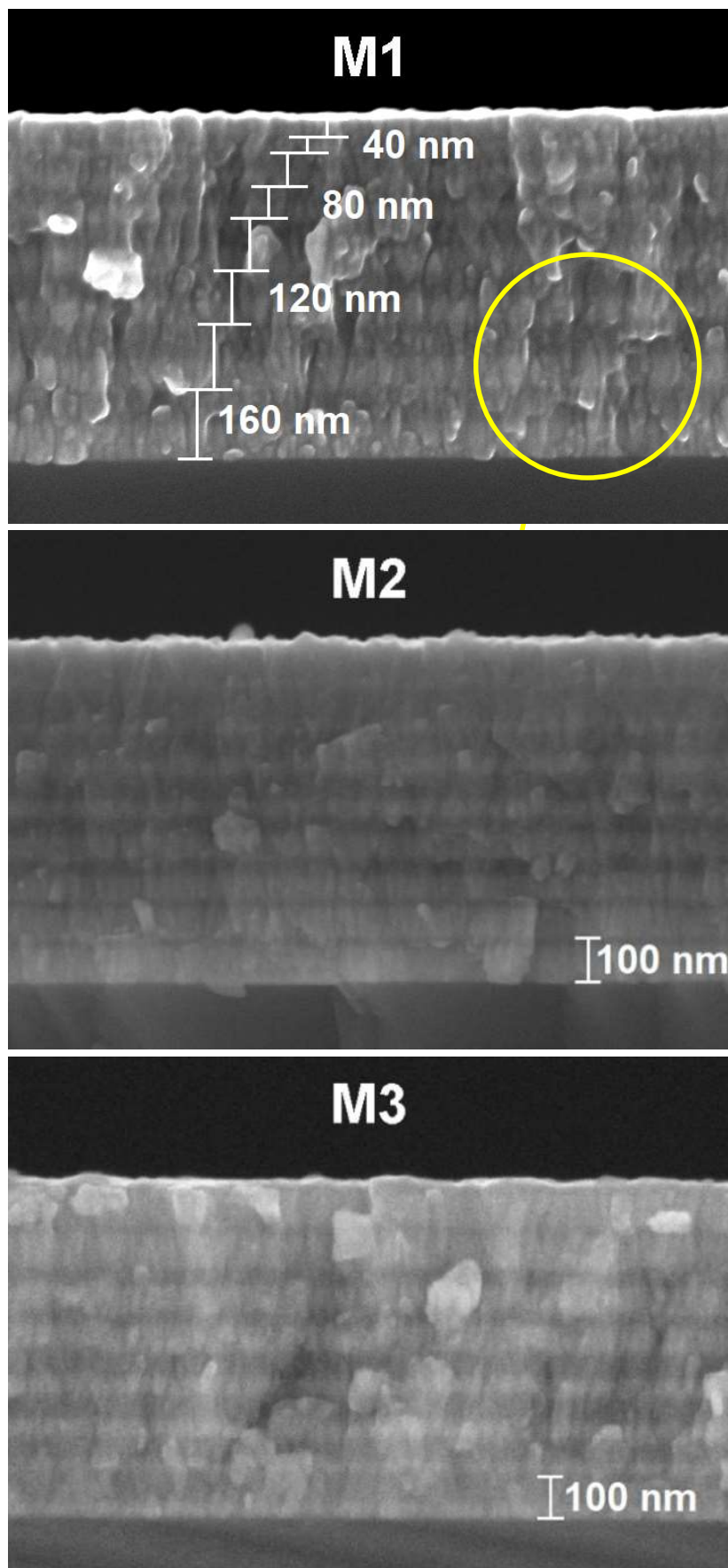


Figura 29: Imagens MEV-FEG das seções transversais das multicamadas não iso-estruturadas adquiridas com magnificação de 50000x.

Foi observado que a variação do tamanho de período repercutiu em mudanças nanoestruturais nos materiais, pois enquanto camadas com 20 e 40 nm apresentaram estruturas similares àquelas discutidas para a amostra MT, em camadas mais espessas – com 60 e 80 nm – grãos com aspectos mais alongados foram evidenciados, tanto nas camadas de cromo quanto nas de nitreto de titânio, marcando a existência da morfologia colunar.

Os grãos mais alongados podem ser melhor observados na região destacada pelo círculo amarelo na imagem da amostra M1, apresentada na Figura 29. Nas camadas superiores da amostra, é possível notar grãos relativamente menores, e no centro, região formada principalmente por camadas de 60 nm, os grãos possuem tamanhos intermediários.

De acordo com o observado por LI *et al.* (2017) em trabalho realizado com multicamadas Cr/DLC, camadas de Cr com até 45 nm não apresentam crescimento do tipo colunar. Esse fato não pode ser precisamente identificado aqui porque mesmo nas camadas menores é possível perceber alguns contornos de grão que sugerem a existência de pequenas colunas, que podem ser derivados também da metodologia utilizada nessa análise: antes da inserção na câmara do MEV-FEG as amostras foram apenas clivadas, não passando por nenhum método de polimento. Logo, as seções transversais não favorecem a perfeita separação entre os contornos de grão e aqueles derivados do momento da fratura.

Ainda assim, as colunas vistas na metade inferior do filme apresentam certa continuidade entre os contornos de grão das camadas de Cr e TiN, sugerindo que os grãos da primeira camada metálica tendem a influenciar o crescimento dos grãos das camadas cerâmicas. As imagens revelam que os tamanhos dos grãos tendem a crescer com o aumento da espessura das camadas, sendo limitados pelas interfaces entre elas.

As amostras M2 e M3 apresentadas na Figura 29 tiveram tamanhos de período iguais a 100 nm, tal como na multicamada MT. No entanto, pela intercalação de camadas espessas com camadas relativamente mais finas dos materiais constituintes, as razões Cr/TiN nessas amostras foram variadas em cada período. Assim, as multicamadas M2 e M3 formaram arquiteturas de composição graduada, sendo que na multicamada M2 há o decréscimo do volume de Cr em direção à superfície, enquanto o inverso é observado na M3, que possui maior quantidade de Cr nos períodos superiores.

Em ambas as amostras M2 e M3, foram registrados oito períodos ao todo e uma espessura total de aproximadamente 800 nm. Ou seja, todas as multicamadas depositadas

nesse trabalho possuem mesmo número de períodos e mesma espessura total, porém variam em modelos de arquitetura, tendo a MT uma arquitetura iso-estruturada e as outras três multicamadas possuem arquiteturas não iso-estruturadas.

O efeito de simetria entre os contornos de grão visto na amostra M1 foi ainda mais evidenciado nos filmes M2 e M3, pois a sobreposição direta de camadas mais finas em camadas mais grossas levou à conformação mais intensa entre os contornos de grão de camadas adjacentes. Assim, objetivando verificar a estabilidade dos filmes, análises de GD-OES foram igualmente realizadas nas multicamadas não iso-estruturadas.

Conforme mostra a Figura 30, todas as amostras de arquitetura não iso-estruturada apresentaram distribuições variadas nas larguras dos picos para cada um dos elementos, o que se deve às camadas de tamanhos variados existentes nos filmes. Neste sentido, é possível perceber que a análise de GD-OES da amostra M1, mostrada nas Figuras 30a e 30b, por exemplo, apresenta largura crescente nos picos em função da profundidade de análise, sendo os primeiros picos de cada elemento relacionados às camadas com 20 nm e os últimos às camadas com 80 nm.

A amostra M2 apresenta uma intercalação nas larguras dos platôs dos picos em que, para camadas superficiais, os picos de Cr aparecem mais finos e se alargam em função da profundidade, tal como mostrado na Fig. 30c, enquanto que os picos do TiN, apresentados na Fig. 30d, apresentam-se mais largos na superfície e se estreitam em função da profundidade. Comportamento oposto foi observado para a amostra M3 (Figs. 30e-f).

Assim, nota-se que as superfícies dos filmes MT e M1 possuem períodos com razão 1/1 de diferentes tamanhos e que as multicamadas M2 e M3 são constituídas por períodos superficiais com razões Cr/TiN iguais a 1/4 e 4/1, respectivamente. As razões Cr/TiN para todos os períodos seguiram os modelos propostos em projeto expressos no Apêndice A, tendo sido possível notar que as interfaces foram uniformes para os diversos tipos de bicamadas. Assim sendo, destaca-se que as arquiteturas projetadas foram atingidas com eficiência pela técnica de *magnetron sputtering*.

Por meio dos perfis de composição é possível também afirmar que os sistemas depositados são estáveis em períodos com diferentes razões, de forma que tanto camadas de 80 nm quanto camadas de 20 nm de espessura de ambos os materiais podem ser formadas e estabilizadas nos sistemas. Ou seja, esse sistema permite diferentes proporções de modulação.

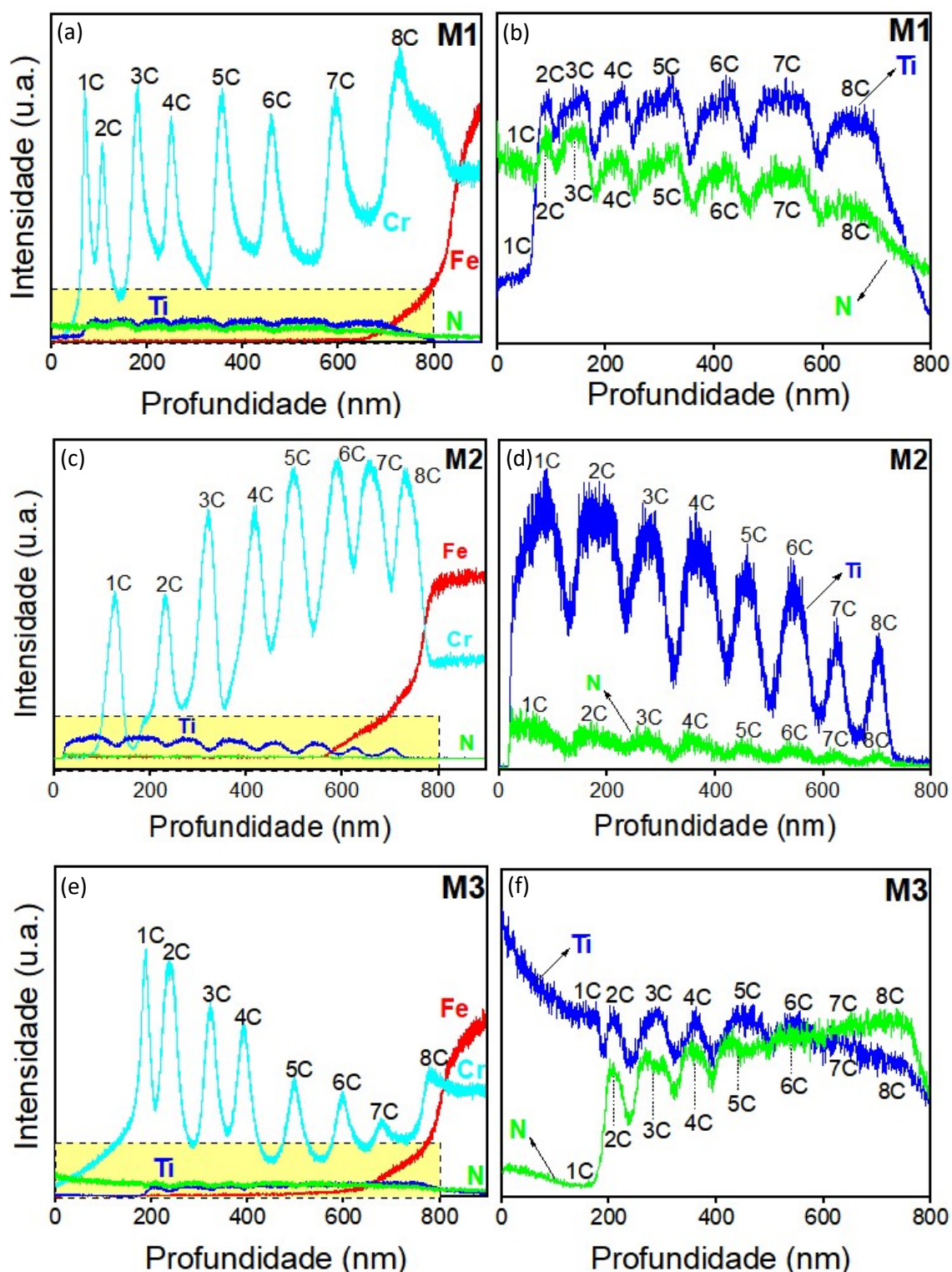


Figura 30: Perfis de GDOES das multicamadas Cr/TiN não iso-estruturadas (a-b) M1, (c-d) M2 e (e-f) M3.

4.2. Análise de estrutura cristalina

Após as análises das seções transversais, os filmes finos foram submetidos à técnica de difração de raios X a fim de avaliar as estruturas cristalinas presentes. Os

difratogramas de todos os filmes avaliados com ângulo de incidência (α) fixo em 5° estão expressos na Figura 31a. O cromo puro apresentou crescimento nos planos (110) e (200), característicos da fase α -Cr (ICDD PDF #6-694) e o filme de TiN puro desenvolveu orientações de crescimento nos planos (111), (200) e (220), indicativos da fase δ -TiN (ICDD PDF #38-1420).

Estruturas cristalinas similares para filmes puros de Cr e TiN foram encontradas anteriormente por WANG *et al.* (2017) e XI *et al.* (2017), respectivamente, dentre outros pesquisadores. Segundo as orientações preferenciais de crescimento TiN(111) e Cr(110) tem-se que as fases TiN_{CFC} e Cr_{CCC} possuem originalmente parâmetros de rede notados em 4,2671 e 2,9106, respectivamente, marcando um alto grau de incompatibilidade entre as estruturas.

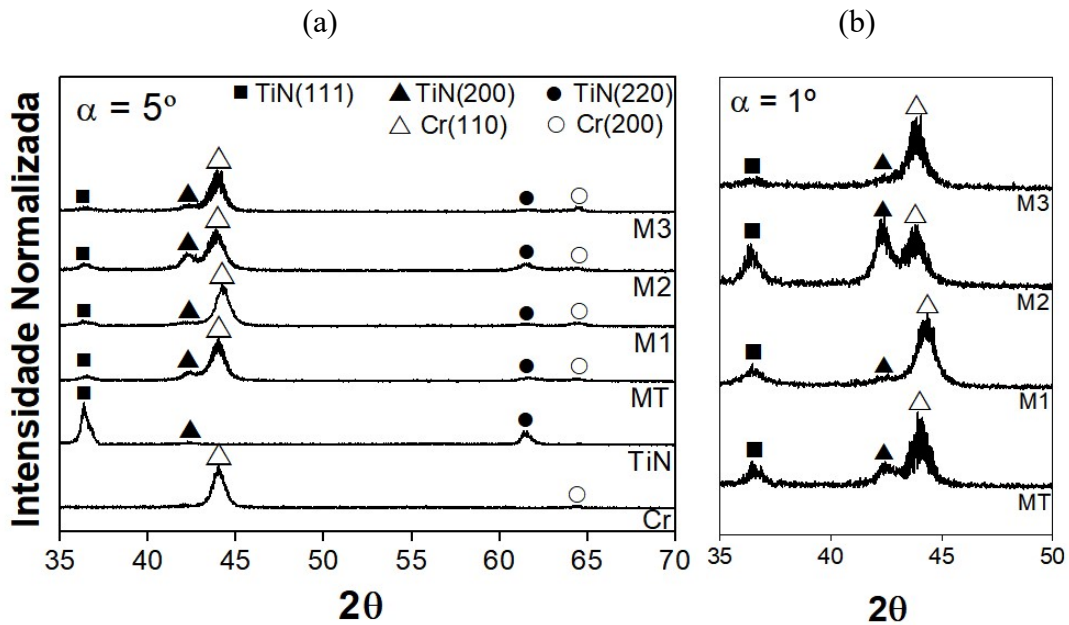


Figura 31: Difratogramas de raios X de todos os filmes finos como depositados analisados com ângulo de incidência de (a) 5° e (b) 1° .

As análises das multicamadas revelaram uma intensa redução do sinal do pico TiN(111) registrado antes como o pico principal no filme de TiN puro e um crescimento preferencial na direção Cr(110), havendo picos em estado difuso para o TiN. Esse efeito deve ser decorrente de distorções geradas nas interfaces, onde os átomos do nitreto provavelmente se reorganizam em função de vencer o alto grau de incompatibilidade entre as estruturas (SMALLMAN e NGAN, 2014; NIE *et al.*, 2017).

Tal fato indica que as multicamadas são compostas por estruturas policristalinas, mas a sobreposição do material cerâmico às camadas de Cr causou um elevado grau de amorfização em sua estrutura. Mesmo assim, os picos registrados para ambas as fases

indicam o mantimento de alto grau de incoerência nas interfaces, sugerindo-as como interfaces incoerentes. Esse tipo de interface concorda com aquelas observadas nas figuras de MEV-FEG em todas as multicamadas.

Na análise com $\alpha = 5^\circ$ da amostra M2, que possui maior quantidade de TiN na superfície, é possível perceber uma melhor definição para o plano TiN(200). Dado que esta amostra possui camadas mais espessas de TiN com 80 nm na superfície e que os raios X detectados guardam um sinal mais intenso da superfície do filme, supõe-se que tais camadas tenham maior grau de cristalinidade. Para confirmar essa hipótese, análises de GAXRD com ângulo de incidência de 1° também foram adquiridas para todas as multicamadas, como mostra a Figura 31b.

Nas análises com $\alpha = 1^\circ$ das amostras MT e M2, que possuem camadas superiores de TiN mais espessas, o pico de TiN(200) aumentou em relação ao Cr(110). Por outro lado, os difratogramas dos filmes M1 e M3, que possuem camadas superiores de TiN mais finas, com apenas 20 nm, apresentaram picos de TiN com sinais mais dispersos, sugerindo uma amorfização da estrutura. Portanto, é provável que o menor tamanho das camadas cerâmicas tenha afetado a cristalinidade.

O efeito do aumento da cristalinidade do TiN com o crescimento da espessura da camada acompanha a observação do crescimento do tipo colunar, pronunciado em camadas com espessura maior que 60 nm, conforme as observações das seções transversais feitas por MEV-FEG. Curiosamente, o plano TiN(200) da estrutura com maior cristalinidade possui distância interplanar mais semelhante ao plano Cr(110) do que o TiN(111) – $d_{\text{TiN}(111)} = 2,4636 \text{ nm}$, $d_{\text{TiN}(200)} = 2,1315 \text{ nm}$ e $d_{\text{Cr}(110)} = 2,0581 \text{ nm}$).

A tendência de crescimento de multicamadas Cr/TiN no plano TiN(200) também foi observada por NAM *et al.* (2013) e confirma que o crescimento de TiN é influenciado pelas camadas de Cr. Contudo, em seu trabalho, os ângulos 2θ registrados para o Cr e TiN foram equivalentes, o que difere do observado aqui. Portanto, a mudança de orientação nos picos do TiN puro identificada neste trabalho pode ser correlacionada à tendência dos grãos de se moldarem aos contornos das camadas metálicas, como sugerido anteriormente nas discussões das seções transversais analisadas por MEV-FEG.

Visto que as camadas constituintes de todos os filmes são semelhantes e variam apenas na ordem de distribuição, não se espera que as estruturas cristalinas de camadas com as mesmas espessuras sejam distintas. Ou seja, camadas semelhantes provavelmente possuem estruturas semelhantes em todos os filmes finos e as variações relativas de sinal nos picos de TiN adquiridos com $\alpha = 5^\circ$ devem ser atribuídas às diferentes arquiteturas

entre os filmes finos, nas quais as camadas de TiN presentes na metade superior contribuem de maneira diferente para os sinais adquiridos.

A partir disso, é possível afirmar que a amorfização do TiN foi mais intensa nas camadas menores, com 20 e 40 nm, sendo as camadas de TiN com 80 nm mais cristalinas. De tal forma, é possível descrever um mecanismo de crescimento das camadas de TiN no sistema multicamadas, em que séries de descolamentos ocorrem na região de interface com as camadas de Cr para melhor acomodação da estrutura do TiN aos grãos de Cr e, ao passo em que a camada é crescida, as moléculas do TiN aumentam o grau de organização no plano TiN(200) mais próximo do plano Cr(110).

As análises de DRX não mostraram sinais de formação da fase TiCrN nem o comum deslocamento dos picos decorrente da formação de nitretos ternários por solução sólida (CHEN *et al.*, 2013). Isso indica que as diferentes estruturas foram mantidas em cada camada e que possíveis interações iônicas entre o cromo e o titânio nas interfaces devem estar restringidas à uma espessura diminuta, o que concorda tanto com as interfaces bem definidas observadas pela técnica de MEV-FEG quanto com as análises de composição em profundidade realizadas por GD-OES.

4.3. Microestrutura de superfície

Análises de MEV-FEG foram conduzidas nas superfícies de todas as multicamadas com o objetivo de compreender os efeitos das mudanças microestruturais no topo dos filmes. A Figura 32 apresenta as superfícies das multicamadas. Como as camadas superficiais de todas as amostras são de TiN, não se atribui nenhuma das visualizações a grãos de camadas de Cr.

Tal como nas imagens das seções transversais, percebe-se apenas uma baixa densidade de poros nos filmes, validando a boa homogeneidade do processo de deposição. Na imagem da amostra MT, cuja camada superficial foi estimada em 50 nm, é possível perceber características morfológicas variadas, havendo uma proeminência de grãos com laterais mais bem definidas, e algumas regiões com grãos de aspectos arredondados, como as apontadas pelas setas vermelhas.

Curiosamente, a imagem da amostra M1 com camada superficial de 20 nm apresentou uma proeminência de grãos esféricos, enquanto a M2, em que a camada cerâmica superficial é de 80 nm, foi formada por aglomerados de grãos com laterais mais definidas.

Essas constatações revelam que a espessura da camada de TiN provavelmente

influenciou a forma de crescimento dos grãos, onde camadas com 80 nm apresentaram tendência de cristalização piramidal e camadas de até 50 nm apresentaram sinais que sugerem a amorfização do material cerâmico, pois os grãos com laterais menos definidas presentes nas camadas de 20 nm acompanham as observações feitas por GAXRD, onde camadas menos espessas de TiN apresentaram menor cristalinidade. Tais constatações indicam que prováveis distorções do TiN na região das interfaces levam à reorganização de sua microestrutura.

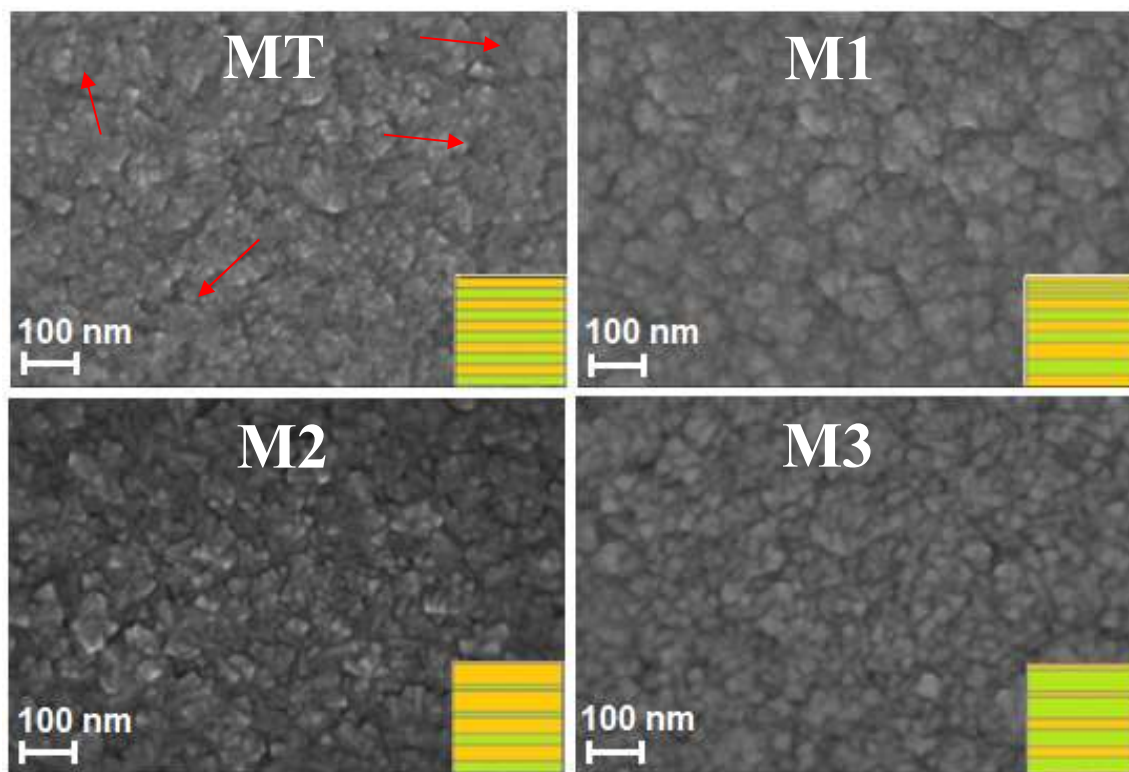


Figura 32: Imagens MEV-FEG das superfícies das multicamadas como depositadas adquiridas com magnificação de 120000x.

Interessantemente, a amostra M3, com camada superficial de 20 nm, apresentou uma tendência de formação de grãos mais equiaxiais em relação às demais amostras. Visto que as amostras M1 e M3 possuem camadas superficiais de igual espessura (~20 nm) com microestruturas distintas, é provável que as espessuras das camadas metálicas subpostas ao TiN também influenciem a forma de cristalização do TiN.

Na amostra M1, a primeira camada de TiN está sobreposta a uma camada de Cr com 20 nm, enquanto que na amostra M3 a camada de Cr subsequente possui 80 nm. De acordo com o observado pelas seções transversais, camadas mais espessas do material metálico parecem ser constituídas por colunas mais bem definidas que, em geral, são mais

densas.

Desta forma, nota-se que camadas de TiN sobrepostas a camadas de Cr mais espessas tendem a sofrer menos distorções em sua estrutura, provavelmente por causa da menor interação com a camada de Cr subposta a ela. Comportamento parecido foi observado por JIN *et al.* (2017), que em trabalho com multicamadas notaram que o aumento da espessura de camadas de TiN repercute em estruturas mais densas que evitam a interação iônica com camadas vizinhas.

Por meio da associação das análises de MEV-FEG com as de GAXRD é possível estimar que o crescimento dos grãos de TiN seguem as etapas apresentadas na Figura 33.

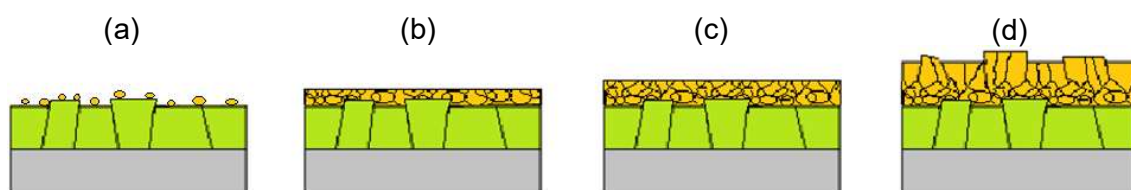


Figura 33: Etapas de crescimento dos grãos de TiN sobre as camadas de Cr nas multicamadas Cr/TiN.

A partir das etapas apresentadas na Figura 33 é possível entender que (a) os núcleos do material cerâmico se formam sobre as camadas metálicas sofrendo distorções em seus retículos cristalinos; (b) os núcleos se desenvolvem formando grãos com aspectos amorfos, deixando de crescer no plano principal TiN(111) do filme de TiN puro; (c) ao assimilarem mais material, os grãos de TiN alcançam um maior equilíbrio termodinâmico, o que deve ocorrer para camadas com tamanhos de aproximadamente 50 nm; (d) por fim, em camadas maiores que 60 nm, os grãos se desenvolvem com maior grau de cristalinidade, numa tendência de crescimento no plano TiN(200).

4.4. Avaliação de rugosidade superficial

Os filmes finos foram analisados por perfilometria ótica a fim de se detectar flutuações de rugosidade existentes entre as mesmas. Para tanto, as superfícies dos substratos também foram analisadas. A Figura 34 apresenta a topografia de uma placa do substrato de aço 304 (Fig. 34a) e da multicamada MT depositada sobre ele (Fig. 34b).

Na Figura 34a, é possível perceber a existência de alguns defeitos na superfície do substrato. No entanto, o processo de lixamento adotado neste trabalho causou ranhuras

similares no aço, havendo boa uniformidade superficial, com rugosidade notada em apenas $S_a = 13,44 \text{ nm}$ para a imagem em questão.

Na Figura 34b, é possível perceber que o filme crescido seguiu as linhas de contorno desenhadas pelas lixas no substrato. Vantajosamente, os vales pré-existentes no substrato foram recobertos e amenizados pelo material do filme. A rugosidade registrada para a área apresentada da amostra MT nessa imagem foi de apenas $S_a = 23 \text{ nm}$.

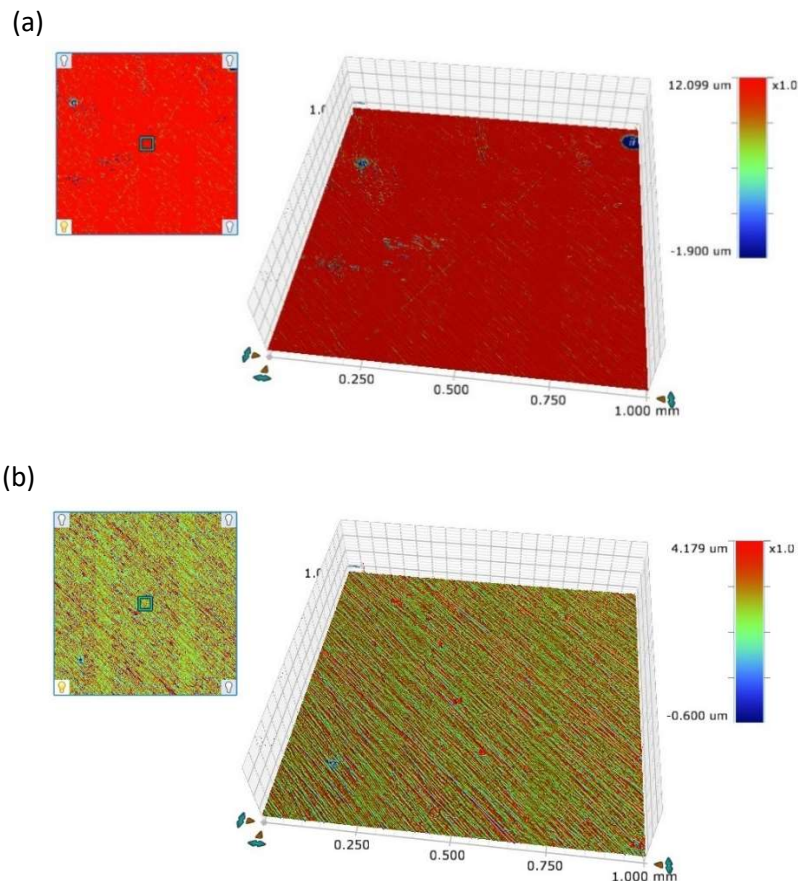
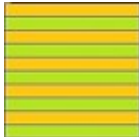
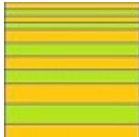
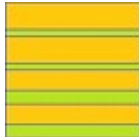
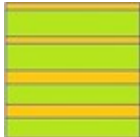


Figura 34: Topografias (a) do substrato aço inoxidável 304 e (b) da amostra MT depositada sobre aço.

As imagens de perfilometria ótica de todas as multicamadas apresentaram imagens parecidas, logo, o perfil da amostra MT visto na Figura 34b foi tomado como modelo representativo das demais. A Tabela 2 apresenta os valores médios de rugosidade calculados a partir de três análises realizadas em cada um dos filmes depositados sobre os substratos de aço.

Tabela 2: Valores de rugosidade (nm) medidos por perfilometria ótica.

	Substrato	Cr	TiN	MT	M1	M2	M3
Sa (nm)	14,33	21,52	24,33	29,00	23,67	33,50	28,00
Desv. P.	$\pm 1,89$	$\pm 1,52$	$\pm 1,05$	$\pm 2,19$	$\pm 0,53$	$\pm 2,51$	$\pm 1,00$
Camadas superiores	-	-	-				

Pode-se observar uma pequena variação de rugosidade entre os filmes dos materiais puros, sendo a do TiN ligeiramente maior que a do Cr e ambos os valores maiores que aquele registrado para o substrato. Logo, entende-se que há uma tendência dos filmes sobressaltarem as ranhuras da topografia do substrato.

Todas as multicamadas apresentaram valores de rugosidade mais altos que os filmes puros. Essa variação deve estar associada às interfaces entre as camadas, onde o rearranjo dos átomos, como discutido anteriormente, deve inserir mais irregularidades no crescimento dos filmes.

Dentre as amostras, a multicamada M2 apresentou o maior valor de rugosidade, notado em aproximadamente 33,50 nm, seguido das multicamadas MT e M3, que apresentaram valores em torno de $\sim 28,50$ nm, e, depois, da amostra M1, com rugosidade de $\sim 24,70$ nm.

Ao se relacionar esses valores com as imagens de MEV-FEG das superfícies dos filmes apresentadas na Figura 32, surgem constatações interessantes: o filme que apresentou maior rugosidade possui, relativamente aos demais, grãos maiores e mais bem definidos à superfície do filme, com espessura de camada em 80 nm. Logo, a maior rugosidade da multicamada M2 deve estar relacionada aos grãos colunares mais bem definidos da camada superficial de TiN.

Concomitantemente, a amostra M1, que teve o menor valor de rugosidade, foi o filme que apresentou mais sinais de amorfização na camada superficial de 20 nm analisada por MEV-FEG. É possível também que a maior densidade de interfaces no volume superior do filme, tal como pode ser analisado nos desenhos apresentados na Tabela 2, pode ter contribuído para a menor rugosidade da multicamada M1, pois o menor tamanho das camadas evita o empilhamento de defeitos.

Neste sentido, sugere-se que os sinais de amorfização da microestrutura no topo do filme pode suavizar as irregularidades geradas em seu interior e o estilo de arquitetura

hierárquico pode ser destacado com potencial de redução da rugosidade superficial do filme. Em paralelo, a multicamada MT, com camada superficial de 50 nm e microestrutura mista de grãos piramidais e esféricos, apresentou valores intermediários entre os filmes M1 e M2.

O valor de rugosidade da amostra M3, com camada superficial de 20 nm, que foi similar à da amostra MT, deve ter sofrido influência da camada de Cr subsequente. A camada de Cr subposta à de TiN no filme M3 têm colunas bem definidas e, portanto, as irregularidades de sua superfície devem ser pouco amenizadas pela camada de TiN, com apenas 20 nm localizada acima.

É interessante notar que apesar de todos os filmes serem constituídos por camadas similares, a ordem de distribuição das mesmas influenciou a rugosidade final porque a diminuição do tamanho das camadas e o aumento do número de interfaces em regiões próximas à superfície podem amenizar as irregularidades acumuladas durante o crescimento dos filmes.

4.5. Ensaios de nanodureza

A Figura 35 apresenta os resultados de dureza para as multicamadas Cr/TiN depositadas. O valor medido para o filme de TiN puro de 18,6 GPa está plotado para fins de comparação. Todas as medidas foram realizadas com profundidade de penetração fixa em 80 nm (10% da espessura dos filmes), de forma que todo o interior de cada filme contribuísse para os resultados obtidos.

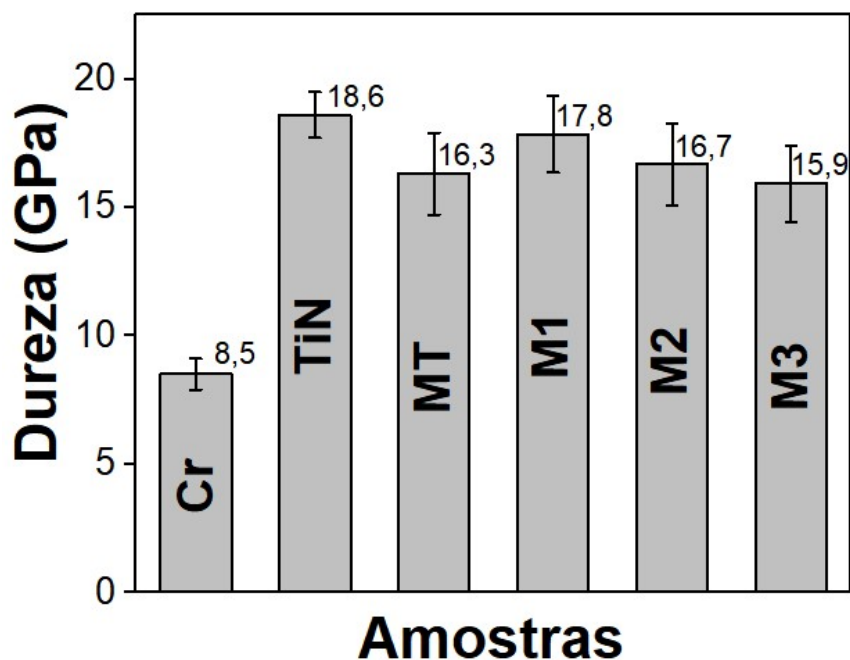


Figura 35: Dureza das multicamadas como depositadas.

Sendo o valor de dureza do filme de cromo puro medido em 8,5 GPa, a dureza prevista pela regra das misturas para as multicamadas com composição 45,5 at.% TiN e 54,5 at.% Cr seria de aproximadamente 13,00 GPa. Todavia, a dureza registrada para a amostra MT foi de 16,3 GPa. O valor está aquém daquele registrado para o TiN puro, mas, ao mesmo tempo, supera o calculado pela regra das misturas. O valor mais próximo à dureza do TiN deve ser atribuído, prioritariamente, aos efeitos das interfaces internas, que somam 16 ao todo. Sendo as interfaces incoerentes, as discordâncias devem ser empilhadas nas regiões de interface, aumentando a dureza do filme.

As demais multicamadas apresentaram valores que, estatisticamente, são similares. Assim, uma vez que a dureza é uma propriedade que mede a resistência à deformação plástica localizada, entende-se que multicamadas com composições, camadas e interfaces similares, mesmo que se apresentem com arquiteturas distintas, não tendem a desenvolver variação de dureza significativa quando submetidas a cargas externas que tencionem todo o interior dos revestimentos.

Em outras palavras, a ordem de distribuição das diferentes estruturas no interior do filme não influenciou a dureza, devendo o número de interfaces presentes ser a principal variável de controle sobre essa propriedade. Tais observações sugerem que em outras combinações metal/nitreto efeitos similares sejam encontrados, sendo o aumento do número de interfaces internas dos filmes a principal variável a ser observada para otimização da dureza.

Por meio das curvas dos ensaios de nanodureza foram ainda obtidos os valores de módulo de elasticidade dos filmes, que estão expressos na Tabela 3. Os módulos de elasticidade (E) do cromo e nitreto de titânio foram notados em 272 e 156 GPa, respectivamente. Para a multicamada iso-estruturada MT, o valor encontrado foi de aproximadamente 213 GPa. Este valor está muito próximo para o calculado pela regra das misturas, que é de 214 GPa. As demais multicamadas analisadas nesse trabalho apresentaram valores de E estatisticamente similares.

Tabela 3: Valores de E, H/E e H^3/E^2 dos filmes finos como depositados.

Amostra	E (GPa)	H/E	$H^3/E^2 \times 10^{-1}$
Cr	$272 \pm 9,6$	0,03	0,08
TiN	$156 \pm 7,7$	0,12	2,64
MT	$213 \pm 9,4$	0,08	0,95
M1	$219 \pm 10,2$	0,08	0,98
M2	$218 \pm 8,9$	0,08	0,97
M3	$207 \pm 10,5$	0,08	0,94

Diferentemente do observado para a propriedade de dureza, têm-se que os módulos de elasticidade de todos os filmes seguiram a regra das misturas. Logo, as interfaces internas dos filmes não influenciaram diretamente essa propriedade, sendo a composição a principal variável de controle. De tal forma, compreende-se que as forças ligantes entre os elementos dentro de cada camada são similares àsquelas presentes nos filmes puros de Cr e TiN, o que decorre do fato de os diferentes materiais estarem restritos às suas respectivas camadas, sem a ocorrência de largas interfaces nem de difusão dos elementos, tal como observado nas técnicas de MEV-FEG e GD-OES. Além disso, nota-se também que a amorfização e mudança de plano preferencial de crescimento discutidas nas análises de GAXRD não impactaram significativamente a força de ligação dos materiais presentes.

Em geral, a fragilidade dos filmes finos pode ser estimada pela razão entre sua dureza (H) e seu módulo de elasticidade (E) de forma que índices H/E menores que 0,1 indicam materiais duros que sofrem pouca deformação elástica e tendem a apresentar deformações nanoplásticas quando submetidos a cargas externas (POSTOLNYI *et al.*, 2017). A partir dos valores encontrados para dureza e módulo de elasticidade, foram calculados os índices H/E (Tabela 3) das multicamadas, que apresentaram valores iguais a 0,08. Esse valor é maior do que os encontrados para sistema Cr/CrN, notados entre 0,06 e 0,07 (ARIAS *et al.*, 2015) com valores de dureza entre 15,4 e 17,5 GPa. Contudo, valores de H/E abaixo de 0,10 sugerem que as superfícies desses filmes tendem a sofrer deformações nanoplásticas quando em contato com forças externas (POSTOLNYI *et al.*, 2017). Ou seja, as multicamadas Cr/TiN não distribuem bem os esforços externos em todas as direções do filme, apresentando baixa deformação elástica, o que deve ser decorrente das interfaces incoerentes.

Um outro fator muito observado em multicamadas para aplicações onde se exige elevada dureza é a razão H^3/E^2 , que estima a resistência às deformações plásticas em situações de alto impacto. Quanto mais alto é o esse valor, maior é a resistência de um dado filme. Os valores H^3/E^2 expostos na Tabela 3 foram calculados todos em aproximadamente 0,095 e superaram tanto os do sistema Cr/CrN anteriormente mencionado (ARIAS *et al.*, 2015), que registrou razões em aproximadamente 0,057 - 0,085, quanto de outros como TiAlSiN/CrN, com 0,1 - 0,2 (Hui LIU *et al.*, 2019) e TiSiN/Ni, com 0,04 e 0,09 (YE *et al.*, 2017). Mesmo assim, as razões registradas neste

trabalho estão abaixo daquelas consideradas adequadas para filmes finos com alta resistência ao desgaste, como em aproximadamente 0,4 (POSTOLNYI *et al.*, 2017; ZHANG *et al.*, 2015).

A partir disso, observa-se que os altos valores de dureza das multicamadas Cr/TiN, juntamente com a manutenção de valores consideráveis do módulo de Young, revelam que a combinação desses materiais em multicamadas resulta em estruturas sensíveis a demandas mecânicas de alto ou moderado impactos, sendo adequadas apenas para aplicações sem contato ou de baixa intensidade. Apesar disso, a amostra M1 com arquitetura hierárquica mostrou uma ligeira tendência de melhoria na resistência à deformação, sugerindo que esse tipo de distribuição das camadas pode melhorar o desempenho tribológico.

4.6. Ensaios de risco

Visto os baixos índices H/E e H^3/E^2 e as interfaces incoerentes dos filmes, testes de risco foram realizados com a aplicação de baixas cargas, buscando avaliar o comportamento do filme sob o contato deslizante e registrar as forças críticas para o surgimento de falhas. A Figura 36a apresenta um risco feito na amostra MT. A partir de ampliações da trilha, conforme mostra a Figura 36b, foi possível verificar a formação de trincas de tração no centro, como as apontadas pelas setas vermelhas.

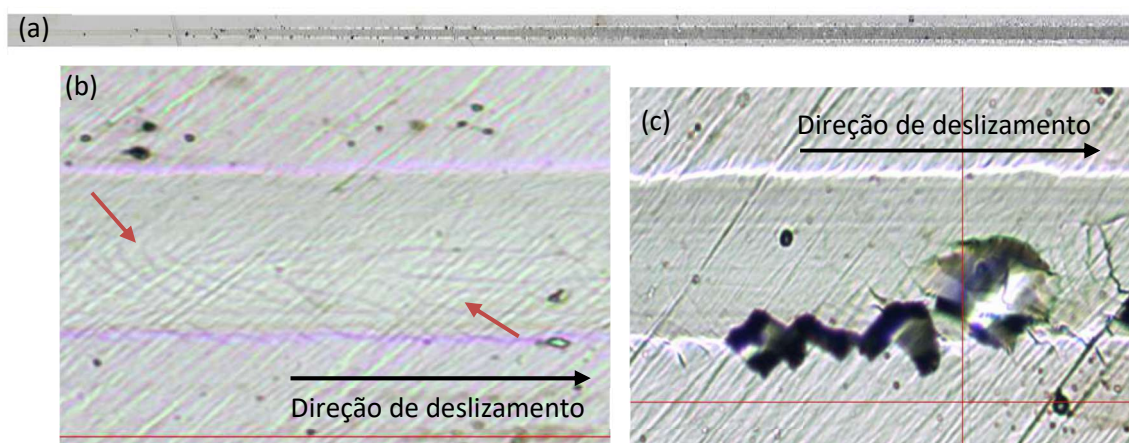


Figura 36: (a) Micrografia da trilha do teste de risco na amostra M2. (b) Trincas de tração formadas no interior da trilha à aplicação da carga L_{c1} , (c) lascas laterais formadas à aplicação da carga L_{c2} .

As trincas de tração apresentadas na Figura 36b são características de filmes finos frágeis e geralmente surgem a partir de sucessivas deformações nanoplásticas (BULL,

1991), o que concorda com os baixos coeficientes de resistência à deformação discutidos anteriormente nos testes de nanodureza. Todas as multicamadas apresentaram essas falhas coesivas e as forças Lc_1 em que foram registradas nas diferentes amostras estão expressas na Figura 37.

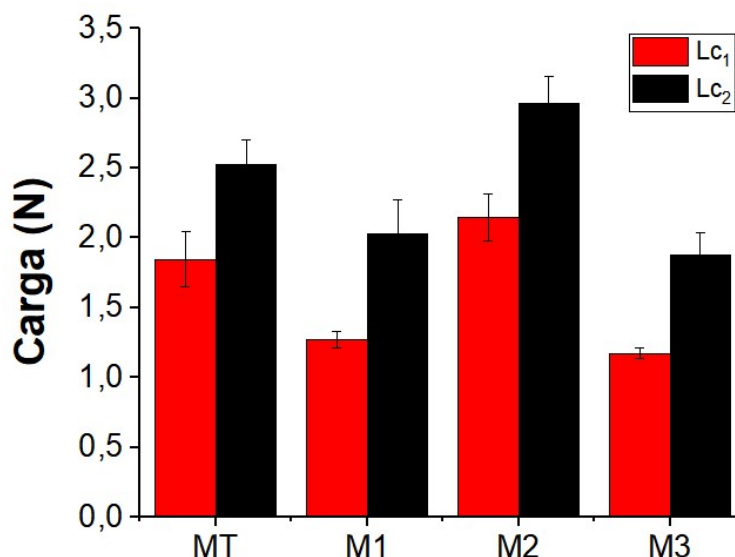


Figura 37: Cargas de identificação de falhas coesivas (Lc_1) e de falhas adesivas (Lc_2) nas trilhas dos ensaios de risco realizados nas multicamadas.

Ao se relacionar as cargas Lc_1 de aparecimento das trincas com as espessuras das camadas superficiais de TiN, é possível perceber que os filmes com camadas de topo mais espessas foram mais resistentes às falhas coesivas, ocorrendo uma sequência de resistência $M2 (80 \text{ nm}) > MT (50 \text{ nm}) > M1 (20 \text{ nm}) \sim M3 (20 \text{ nm})$. Tal fato sugere que o maior grau de cristalinidade do TiN identificado pelas análises de GAXRD nas camadas mais espessas deve ter beneficiado as forças coesivas da estrutura, enquanto que a amorfização registrada nas camadas com 20 nm provavelmente levou a um grande acúmulo de tensões residuais nas mesmas, propiciando o surgimento das trincas em cargas mais baixas.

Por meio de análises em porções mais à frente dos riscos, foram observadas lascas nas bordas das trilhas, tal como mostrado na Figura 36c. Essas falhas tratam de fraturas frágeis clássicas que estão associadas à recuperação elástica do substrato ou de camadas mais dúcteis abaixo da camada superficial. Todas as multicamadas apresentaram esse tipo de dano, variando apenas a força da carga Lc_2 em que foram registradas (Fig. 37). A formação desse tipo de fratura leva ao desprendimento de material do filme, caracterizando uma falha de adesão.

Universalmente, considera-se que filmes finos de única camada falham mecanicamente quando as exigências externas são capazes de causar deslocamento das superfícies recobertas, ou seja, quando a força de adesão ao substrato é vencida. Contudo, a falha mecânica de multicamadas pode ser atribuída tanto à adesão de todo o sistema com o substrato quanto a falhas de adesão entre as camadas constituintes, pois eventos como delaminações de camadas desfazem as estruturas, comprometendo o bom funcionamento dos revestimentos.

Como a dureza dos substratos de aço é notada em aproximadamente 6 GPa e a das multicamadas foram medidas em aproximadamente 16,2 GPa, os sistemas analisados podem ser considerados como revestimentos duros depositados sobre substrato macio, de forma que nos ensaios de risco, que atingiram profundidades de até 20 micrômetros, a deformação plástica do substrato domina e os revestimentos são torcidos nas trilhas.

Neste caso, uma vez que as fraturas apresentadas na Figura 36c estiveram localizadas em porções iniciais das trilhas, sem a ocorrência de falhas mais intensas durante a aplicação de cargas mais elevadas, foi levantada a hipótese de que as lascas foram devidas ao desprendimento da camada superficial do filme. De forma que, após a passagem do indentador, as camadas de TiN não se recuperaram elasticamente na mesma medida que as de Cr, causando fraturas no filme.

Neste sentido, entende-se que as interfaces Cr/TiN não devem ter sido eficientemente ativadas pelos deslocamentos gerados na passagem do indentador, o que é típico de interfaces incoerentes. Como consequência, tem-se que em situações de contato deslizante entre peças o material desagregado pode funcionar como partículas abrasivas. Ademais, ao fim de todas as trilhas, onde a carga máxima foi de 10 N, notou-se também uma intensa deformação plástica ao redor da trilha, como mostrado na Figura 38.

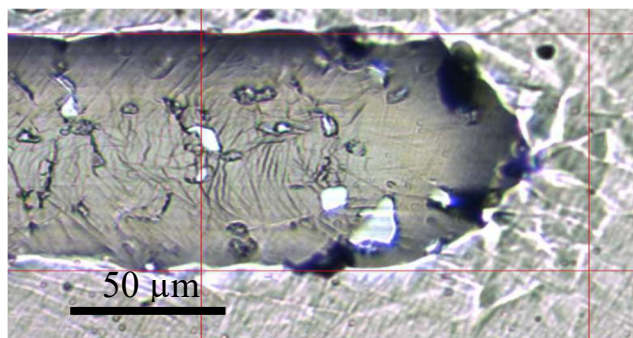


Figura 38: Visualização de deformações notadas na camada superficial das multicamadas ao fim dos testes de risco, onde a carga máxima aplicada foi de 10 N.

Os revestimentos Cr/TiN tendem a ser facilmente deformados plasticamente e racharem por causa da estrutura interna das multicamadas que, compostas por interfaces incoerentes, empilham muitos defeitos e repercutem na delaminação das camadas.

4.7. Ensaios tribológicos das multicamadas em temperatura ambiente

Após a identificação das cargas críticas para o surgimento de falhas coesivas e adesivas nas multicamadas, foi definida a carga de 1 N para realização do ensaio tribológico linear-alternado, de forma que o excesso de deformações nos filmes fosse evitado. A Figura 39 apresenta o comportamento do coeficiente de atrito durante os ensaios realizados em temperatura ambiente, utilizando como contra-corpo bolas de aço cromo.

Em todas as curvas apresentadas na Figura 39, é possível observar um estágio inicial de aumento do coeficiente de atrito seguido por uma diminuição do valor, a partir do que ocorre um regime permanente com valores de coeficiente de atrito estáveis. Esse primeiro estágio é conhecido como *running-in* e deve estar relacionado a imperfeições de superfície. Portanto, os valores μ obtidos foram calculados após a estabilização das curvas. A média do coeficiente de atrito para o par substrato AISI 304-bolas de aço cromo foi notada em 0,58, o que está de acordo com outros trabalhos encontrados na literatura.

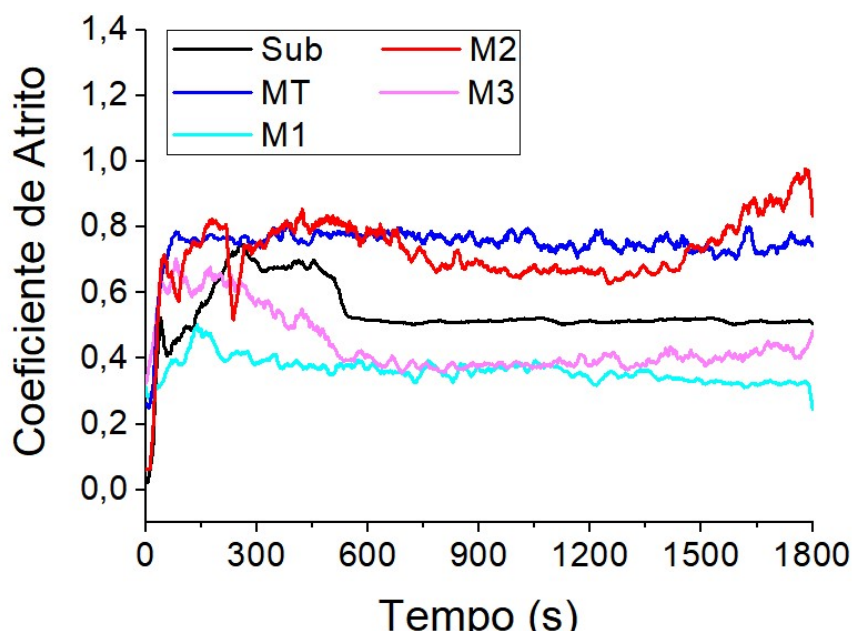


Figura 39: Coeficientes de atrito do substrato AISI 304 e das multicamadas Cr/TiN gravados durante o ensaio linear alternado contra bolas de aço cromo com carga de 1 N e temperatura ambiente.

Para a amostra MT e M2, os valores mostraram-se mais altos, sendo μ iguais a 0,79 e 0,81, respectivamente. Esses valores são similares ao encontrado para o filme de TiN puro, o que está de acordo com outros trabalhos na literatura (GOLLER *et al.*, 1999; STRAPASSON *et al.*, 2011). Por outro lado, as amostras M1 e M3 apresentaram valores mais baixos do que o substrato, notados em 0,39 e 0,42, respectivamente.

A comparação entre os valores indica que a espessura da camada superficial de TiN e sua respectiva nanoestrutura provavelmente influenciaram o comportamento tribológico dos filmes. Quanto maior foi a espessura e, conseqüentemente, o aspecto colunar dos grãos, mais semelhantes ao filme de TiN puro foi o comportamento das multicamadas, tal como observado para os filmes MT e M2 com camadas superficiais de TiN com 80 e 50 nm, respectivamente.

Por outro lado, os sinais de amorfização das camadas menores de TiN, que apresentaram valores mais baixos de rugosidade, parecem ter influenciado na diminuição do coeficiente de atrito das multicamadas, fazendo com que as amostras M1 registrasse valores $\mu \sim 0,39$. Mesmo assim, esse valor é considerado alto para aplicações de otimização do comportamento tribológico de superfícies.

As trilhas de desgaste das multicamadas foram analisadas por MEV-FEG após os ensaios para avaliação da estabilidade mecânica dos filmes. Micrografias estão apresentadas na Figura 40, na qual é possível notar que as multicamadas MT e M2 apresentaram falhas mais intensas que os filmes M1 e M3.

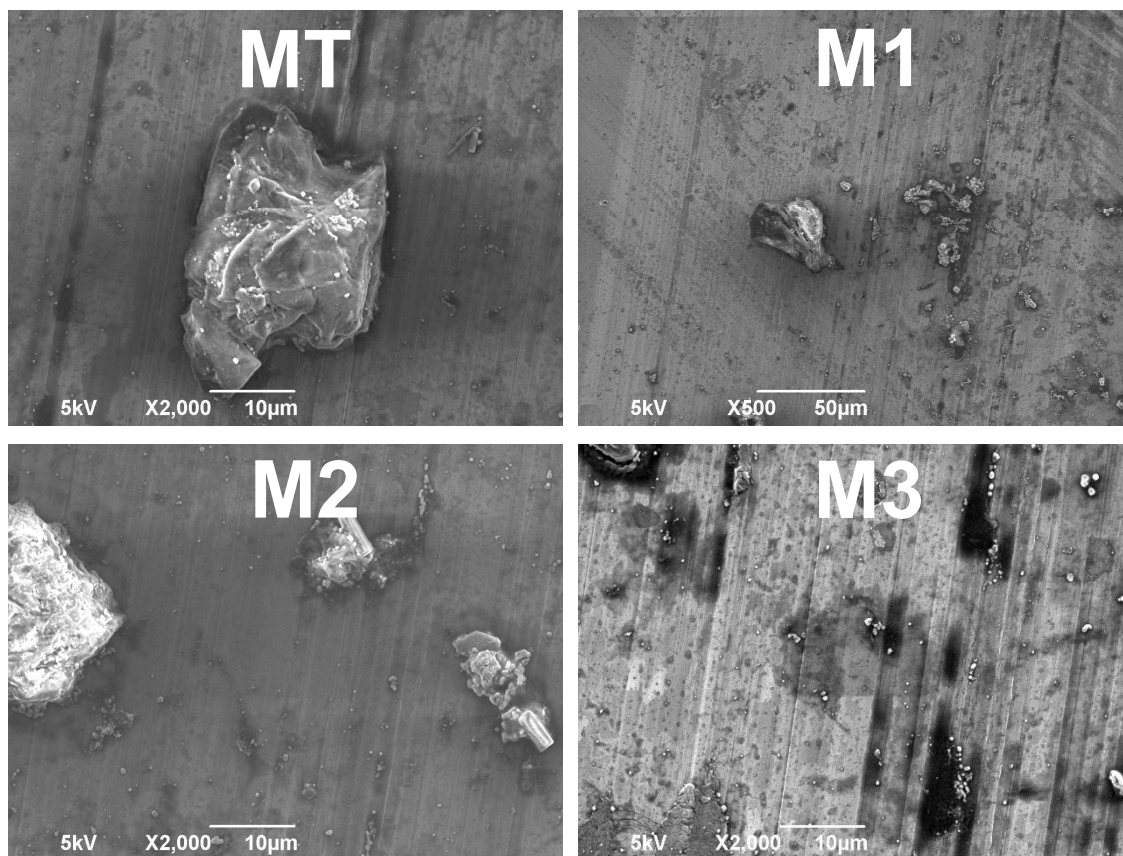


Figura 40: Micrografias MEV-FEG das trilhas de desgaste das multicamadas após o ensaio *reciprocating* contra bolas de aço cromo.

Nenhuma das trilhas de desgaste mostrou-se livre de falhas. Deste modo, entende-se que as variações de coeficiente de atrito registradas nas curvas devem estar relacionadas à desagregação de partículas do filme que, ao permanecerem na trilha, funcionam como agentes abrasivos.

Esse fenômeno indica que o sistema Cr/TiN não apresenta potencial de aplicação para superfícies em contato deslizante, inviabilizando sua utilização para proteção de peças como ferramentas de corte e rolamentos, por exemplo.

4.8. Ensaios de oxidação

Primeiramente, os filmes de Cr e TiN foram submetidos a ensaios de oxidação para estudos preliminares. A estabilidade das estruturas internas dos filmes foi verificada por GAXRD e os resultados com ângulo de incidência de 5° estão mostrados na Figura 41. Verificou-se que o filme fino de Cr puro foi totalmente transformado em Cr_2O_3 a 400 °C, enquanto o TiN exibiu apenas uma degradação inicial. A 600 °C, houve um aumento intenso no sinal de base do filme puro de TiN e mais picos relacionados ao TiO_2 foram identificados, caracterizando a oxidação total do filme.

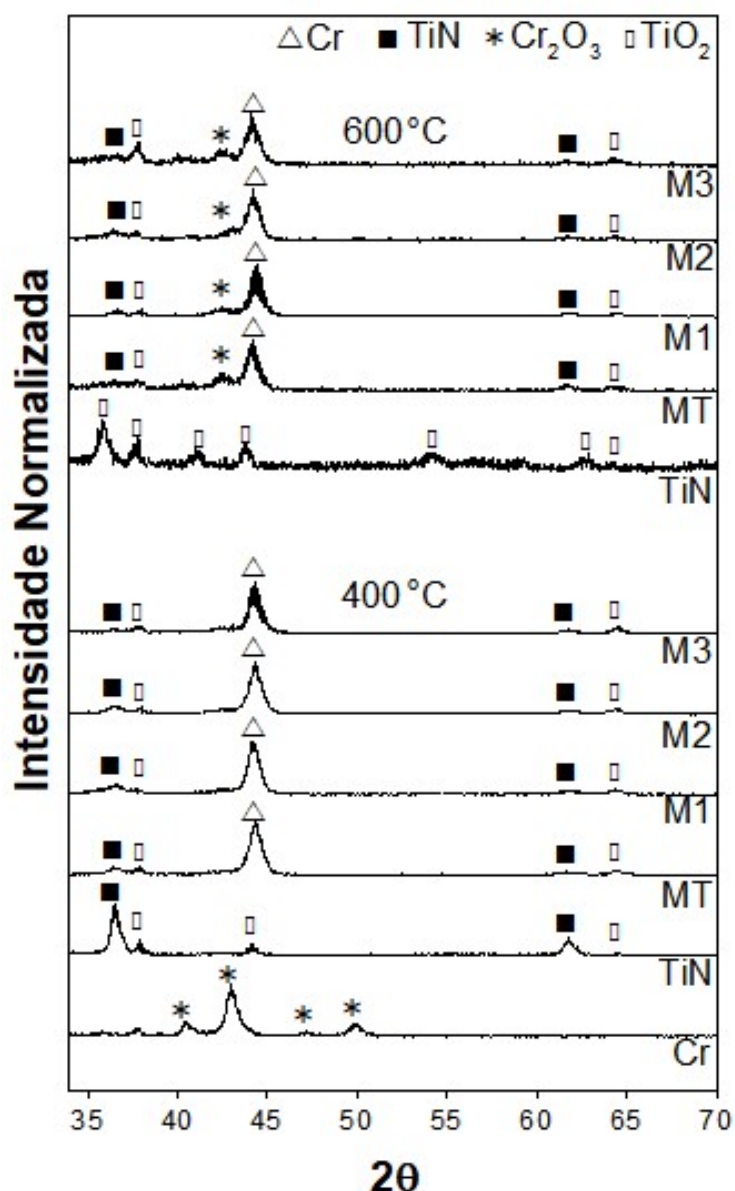


Figura 41: Difrátogramas GAXRD de filmes finos oxidados a 400 °C e 600 °C.

Por outro lado, as análises das multicamadas a 400 °C não mostraram a formação de Cr_2O_3 e foram registrados picos menos intensos de TiO_2 quando comparados ao filme fino de TiN puro. Tal fato indica que a combinação de Cr e TiN em sistemas de multicamadas proporcionou uma melhor resistência térmica a esses materiais, o que deve estar relacionado às mudanças nanoestruturais nas camadas de TiN observadas anteriormente pelas análises de GAXRD dos filmes como depositados.

Uma vez que o TiN nas multicamadas tende a crescer preferencialmente no plano mais compacto TiN(200), suas camadas apresentam grãos com menos espaços vazios do que o filme fino de TiN puro com crescimento no plano principal TiN(111). Logo, as camadas superficiais de TiN nas multicamadas impedem a difusão de oxigênio

para o interior do filme com mais eficiência, protegendo as camadas de Cr contra a oxidação.

Neste sentido, observou-se que a amostra de M3 oxidada a 400 °C apresentou uma leve amorfização do pico principal de Cr(110). Dado que esta amostra possui um período superior com razão Cr/TiN = 4/1, em que a camada superficial de TiN tem apenas 20 nm e a camada de Cr subsequente tem 80 nm, por análise comparativa com os outros filmes, entende-se que a camada de topo de TiN menos espessa foi oxidada mais facilmente, favorecendo a difusão de oxigênio para a camada subsequente de Cr.

A oxidação da camada de Cr não foi observada na amostra M1, que possui a mesma camada de topo ($\theta_{\text{TiN}} = 20$ nm), provavelmente devido à camada mais fina de Cr no primeiro período que é logo sucedida por outra camada de TiN. Portanto, nota-se que a configuração com camadas mais espessas de TiN na superfície fornece melhor proteção às camadas de Cr e, simultaneamente, maiores quantidades de material metálico na superfície do período podem prejudicar a resistência à oxidação.

O efeito protetor das camadas mais espessas de TiN na superfície pode ser observado também a 600 °C, pois a amostra M2 com camada superficial mais espessa de TiN (Cr/TiN = 1/4) ainda apresentou um difratograma semelhante ao da amostra como depositada, enquanto as outras multicamadas visivelmente manifestaram uma distorção do pico principal Cr(110). A partir disso, confirma-se que a fase TiN nos sistemas multicamadas demonstrou melhor resistência à oxidação quando comparada ao filme fino de TiN puro, o qual foi totalmente oxidado a essa temperatura.

Para entender melhor a dinâmica da degradação de filmes finos, micrografias de seção transversal foram tomadas em todas as multicamadas após os testes de oxidação, conforme apresentado na Figura 42a-c. A Figura 42a se refere à amostra M1 oxidada a 400 °C. Por meio dessa imagem observa-se baixa densidade de porosidade e defeitos internos, sendo os tamanhos das camadas e número de interfaces Cr/TiN equivalentes aos da amostra M1 como depositada apresentada anteriormente na Fig. 29.

Esse comportamento foi observado para todas as amostras, de forma que nenhum dos filmes apresentou modificações de arquitetura a 400 °C e as imagens de todas as multicamadas foram semelhantes às respectivas de seus filmes como depositados. Assim, a oxidação inicial revelada pelas análises GAXRD nesta temperatura não alterou as arquiteturas originais.

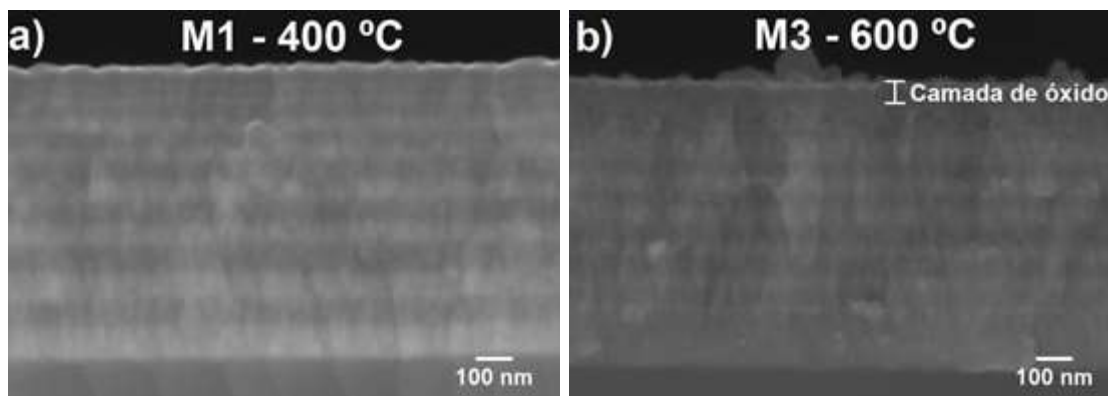


Figura 42: Micrografias MEV-FEG de seção transversal com aumento de 50000x adquiridas após testes de oxidação.

A Figura 42b apresenta a seção transversal da multicamada M3 oxidada a 600 °C. Não foi possível identificar a interface Cr/TiN do primeiro período, embora a formação de uma camada irregular na superfície que se estendeu até a primeira camada de Cr possa ser vista no topo da imagem desse filme fino. De acordo com as análises do GAXRD, essa camada deve ser atribuída à formação de TiO_2 e Cr_2O_3 , caracterizando a degradação do primeiro período multicamada.

No entanto, mesmo após quatro horas de testes, os períodos internos mantiveram sua integridade. As seções transversais das amostras MT, M1 e M2 oxidadas a 600 °C também foram analisadas e apresentaram camadas de óxido superficial semelhantes, não sendo possível verificar mudanças por ocasião da variação de arquitetura.

Com base nos resultados de 400 e 600 °C, foi necessário realizar outro teste de oxidação a 750 °C para analisar a resistência de multicamadas em temperaturas mais altas. Os difratogramas dessas análises estão mostrados na Figura 43 e revelam que nenhum dos filmes resistiu integralmente à essa temperatura, com a formação de óxidos de TiO_2 e Cr_2O_3 para todas as multicamadas.

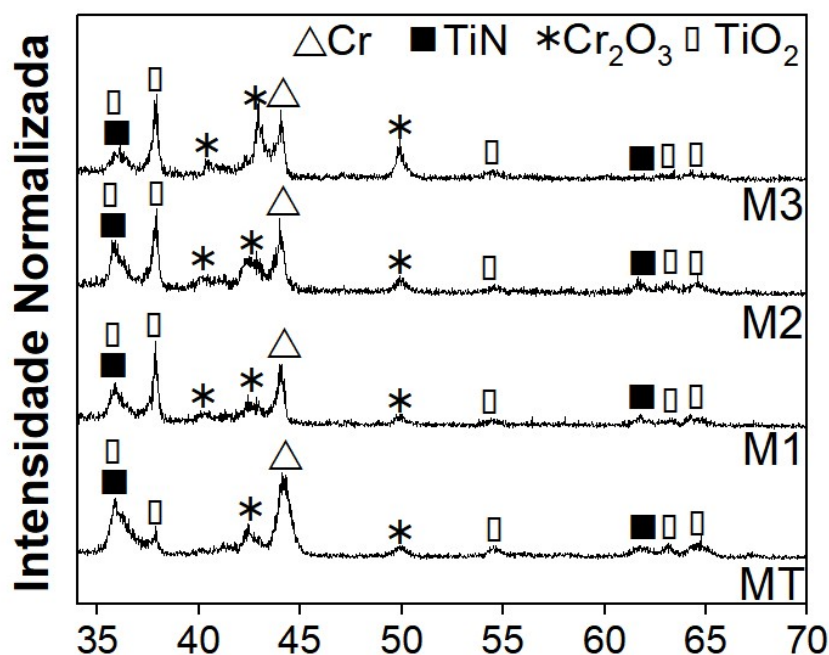


Figura 43: Difratogramas GAXRD das multicamadas oxidadas a 750 °C.

A análise da amostra M3 mostrou picos de Cr_2O_3 mais pronunciados devido às suas camadas mais espessas de Cr na metade superior do filme. Através da redução do pico de Cr(110), foi possível evidenciar que a amostra TM parece conservar melhor esse pico principal das multicamadas do que as outras amostras. Para melhor investigar esse fato, seções transversais de amostras oxidadas a 750 °C também foram avaliadas por MEV-FEG, conforme apresentado na Figura 44a-d. Nessa temperatura, nenhum dos filmes resistiu integralmente aos ensaios.

Como evidenciado na Fig. 44a, todas as multicamadas apresentaram uma camada superficial mais espessa de óxido em relação àquelas registradas para a temperatura de 600 °C. A amostra M1 apresentada na Figura 44b não manteve a estrutura hierárquica original, com vários pontos de delaminação entre as camadas, conforme indicado pelas setas.

Paralelamente, a amostra M2 apresentada na Fig. 44c teve sua arquitetura interna completamente decomposta. Dado que o filme fino M2 possui uma camada superior de TiN de 80 nm de espessura e apresentou maior resistência à oxidação a 600 °C, tal fato não era esperado. No entanto, considerando sua estrutura interna original, observa-se que, apesar de possuir camadas mais espessas de TiN na superfície, ocorre uma redução gradual nas espessuras das camadas de TiN de 80 a 20 nm ao longo do revestimento devido sua composição graduada.

A alta temperatura de 750 °C provavelmente favoreceu a difusão de oxigênio em seu interior em razão da redução do tamanho das camadas de TiN e à consequente diminuição da cristalinidade discutida anteriormente. Então, a degradação interna do revestimento M2 foi mais intensa.

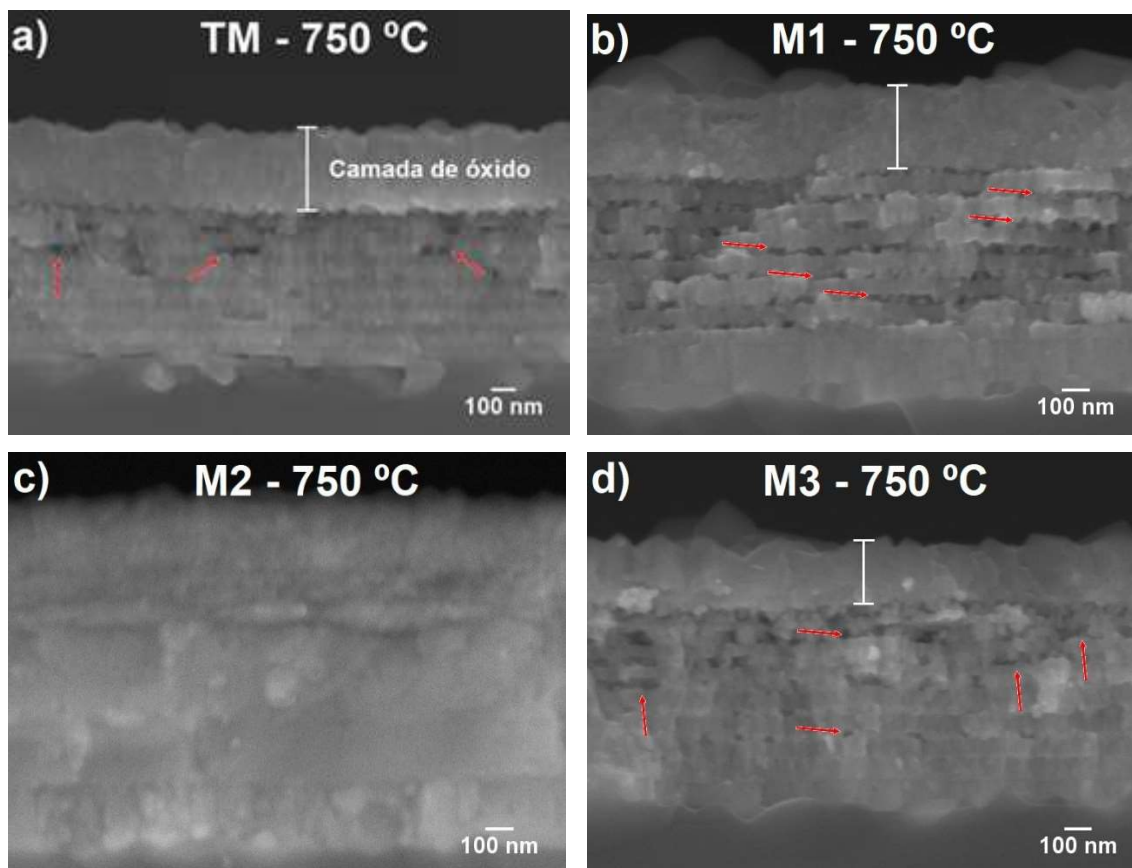


Figura 44: Micrografias MEV-FEG de seção transversal com aumento de 40000x adquiridas após testes de oxidação.

Por outro lado, as seções transversais das amostras de MT e M3 apresentadas nas Figuras 44a e 44d, respectivamente, mostram que, apesar da formação de uma camada de óxido superficial mais espessa, as interfaces Cr/TiN foram mantidas após os testes de oxidação a 750 °C. Como essas multicamadas têm mais quantidade de Cr na metade superior, as camadas de Cr parecem desempenhar um papel importante na resistência à oxidação.

O subproduto Cr_2O_3 identificado nas análises GAXRD foi relatado como barreira de difusão para o oxigênio em sistemas multicamadas (XIAO *et al.*, 2019). Assim, os filmes finos MT e M3 com camadas mais espessas de Cr na metade superior do filme mostraram uma barreira mais eficiente à difusão de oxigênio, protegendo as

multicamadas. Neste sentido, nota-se também que a camada de óxido formada sobre a amostra M3 foi levemente menos espessa do que a registrada para a MT.

Por outro lado, a arquitetura interna do filme M3 sofreu mais danos, tal como apontado pelas setas vermelhas na Figura 44d. Uma vez que o Cr e o TiN têm diferentes coeficientes de expansão térmica, eles se alongam com diferentes intensidades a altas temperaturas. Assim, tem-se que as variadas razões Cr/TiN nos períodos da multicamada graduada M3, em que camadas maiores de Cr estão localizadas próximas a finas camadas de TiN, levam a distorções mais intensos entre as estruturas.

Na amostra isoestruturada MT com ambas as camadas de TiN e Cr com 50 nm, esse efeito parece ter sido amenizado por causa da equivalência entre as proporções das camadas. Em consonância, dado que as camadas superiores de TiN no filme M3 são mais finas, elas tendem a ser menos resistentes à oxidação, enquanto a amostra isoestruturada MT com camadas de TiN e Cr de 50 nm provou ser mais resistente à oxidação a 750 °C. Consequentemente, nas análises de GAXRD apresentadas na Figura 43, a amostra MT também mostrou uma conservação ligeiramente melhor do pico principal de Cr(110).

Tal fato indica que um equilíbrio entre as espessuras das camadas de TiN mais cristalinas e as quantidades de Cr na metade superior das multicamadas forma barreiras mais eficientes à difusão de oxigênio e fornece uma melhor resistência à oxidação para todo o revestimento. Mesmo assim, evidencia-se que surgiram falhas de aderência nas interfaces Cr/TiN em alguns pontos do filme fino da MT.

A partir dessas abordagens, estima-se que, ao projetar multicamadas de Cr/TiN para situações de alta temperatura, as espessuras de ambos os materiais devem ser balanceadas, a fim de tirar vantagem da cristalinidade do TiN e do mecanismo de oxidação do Cr simultaneamente e gerar uma boa resistência contra os agentes oxidantes. Em outras palavras, a configuração das camadas na arquitetura deve possuir um tamanho base para os materiais constituintes principalmente nos períodos superiores da multicamada.

Também se evidencia que, embora os filmes com arquitetura hierárquica apresentem tendência a melhorar as propriedades mecânicas, suas superfícies tendem a ser mais facilmente oxidadas ou reorganizadas devido à amorfização comumente presente em camadas mais finas depositadas por *magnetron sputtering*.

4.9. Ensaio de corrosão

4.9.1. Polarização potenciodinâmica

A resistência à corrosão dos filmes finos depositados neste trabalho foi avaliada por meio de ensaios de polarização potenciodinâmica e de impedância. As curvas de polarização potenciodinâmica das amostras estão apresentadas na Figura 45. A densidade da corrente de corrosão (i_{corr}) do filme puro de Cr foi mais baixa em uma ordem de grandeza do que as observadas para o TiN e para as multicamadas, indicando que a resistência à corrosão do revestimento metálico é maior.

Esse efeito provavelmente se deve à formação de camada do óxido de cromo Cr_2O_3 na superfície do filme, pois o Cr tem alta afinidade com o oxigênio. O Cr_2O_3 é quimicamente passivo e já foi encontrado em ensaios corrosivos com solução aquosa de NaCl 3,5% em outros trabalhos, como no de Fangfang WANG *et al.*, 2017. A formação dessa camada explica a região passiva registrada nos patamares da curva experimental. Contudo, como a dureza dos elementos metálicos, em geral, é baixa, e este revestimento apresentou dureza de 8,5 GPa, é necessário comparar as propriedades de resistência à corrosão das multicamadas somente com o resultado do revestimento puro de TiN, o qual possui dureza mais próxima às multicamadas.

O filme puro de TiN e as multicamadas, à exceção da amostra M2, apresentaram comportamento passivo com valores de i_{corr} na ordem 10^{-6} , mostrando boa performance frente aos ataques do íon Cl^- . Como a densidade de corrente anódica da amostra M2 cresceu continuamente e ficou em média entre 10^{-4} e 10^{-3} A/cm^2 , considerou-se que esta amostra não apresentou comportamento de passivação.

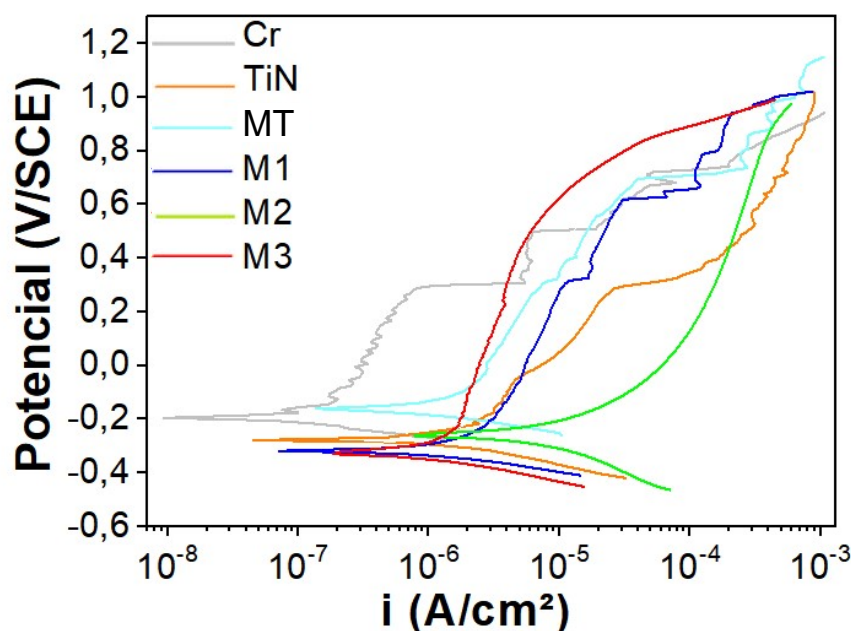


Figura 45: Curvas de polarização anódica das multicamadas e dos filmes puros.

Dentre as multicamadas, os melhores comportamentos frente à corrosão em meio salino foram observados para as multicamadas M3 e MT, que possuem períodos com maiores quantidades de Cr no volume superior. Por outro lado, a amostra que apresentou as maiores densidades de corrente anódica foi a multicamada de composição graduada M2, cuja arquitetura na região superior é formada por camadas mais espessas de TiN (períodos com razão $\text{Cr/TiN} = 1/4$).

A partir disso, pode-se considerar que a quantidade de Cr presente nos períodos superficiais das multicamadas influenciou a resistência à corrosão, de forma que aquelas com maiores espessuras de Cr no volume superior apresentaram resistência à corrosão mais eficiente. Tal como no filme puro de Cr, esse comportamento deve estar relacionado à formação do filme de óxido Cr_2O_3 quando a solução salina entra em contato com a camada de Cr.

Neste sentido, o comportamento sem passivação notado para a amostra M2 provavelmente decorre da menor quantidade de Cr nos períodos iniciais em relação às outras amostras. Além disso, visto que a densidade de corrente de corrosão está intrinsecamente relacionada às morfologias superficiais dos filmes, tem-se que a maior rugosidade registrada para a amostra M2, como discutido anteriormente na seção 4.4, deve ter contribuído para a intensificação dos processos corrosivos, favorecendo os ataques do Cl^- .

Portanto, o tamanho da primeira camada cerâmica afetou diretamente os efeitos de proteção, sendo que camadas maiores de TiN nas superfícies dos filmes provavelmente enfraqueceram as propriedades anticorrosivas tanto por causa do aumento da rugosidade quanto pela maior distância entre o topo do filme e as camadas de cromo. Neste sentido, a amostra M1 desenvolveu comportamento intermediário entre os filmes M2 e M3/MT, pois a amostra hierárquica possui camada de TiN superficial com apenas 20 nm, mas a camada de Cr subsequente não é muito espessa.

Os dados obtidos por meio das curvas de polarização anódica estão expressos na Tabela 4.

Tabela 4: Parâmetros eletroquímicos obtidos por meio das curvas de polarização potenciodinâmica em solução aquosa de NaCl 3,5 %.

	TiN	MT	M1	M2	M3
E_{corr} V(SCE)	$-0,273 \pm 0,009$	$-0,158 \pm 0,004$	$-0,317 \pm 0,005$	$-0,248 \pm 0,002$	$-0,327 \pm 0,003$
I_{pass} ($\mu A/cm^2$)	$8,99 \pm 0,05$	$7,47 \pm 0,08$	$8,99 \pm 0,06$	-	$3,97 \pm 0,05$
$E_{transpass}$ V(SCE)	$0,298 \pm 0,006$	$0,692 \pm 0,013$	$0,623 \pm 0,011$	-	$0,721 \pm 0,015$

Os valores de corrente de transpassivação indicam que as amostras M3 e MT apresentaram maior resistência à corrosão. Paralelamente, essas amostras são aquelas que possuem maiores quantidades de Cr nos primeiros períodos desses filmes, destacando essa variável como a de maior influência no controle da corrosão nas amostras.

4.9.2. Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)

A Figura 46 apresenta os diagramas de Bode obtidos no ensaio de impedância. De maneira geral, duas constantes de tempo podem ser identificadas para os filmes, indicando duas superfícies em que ocorrem processos eletroquímicos: a superfície do eletrodo e a interface Cr/TiN da primeira camada.

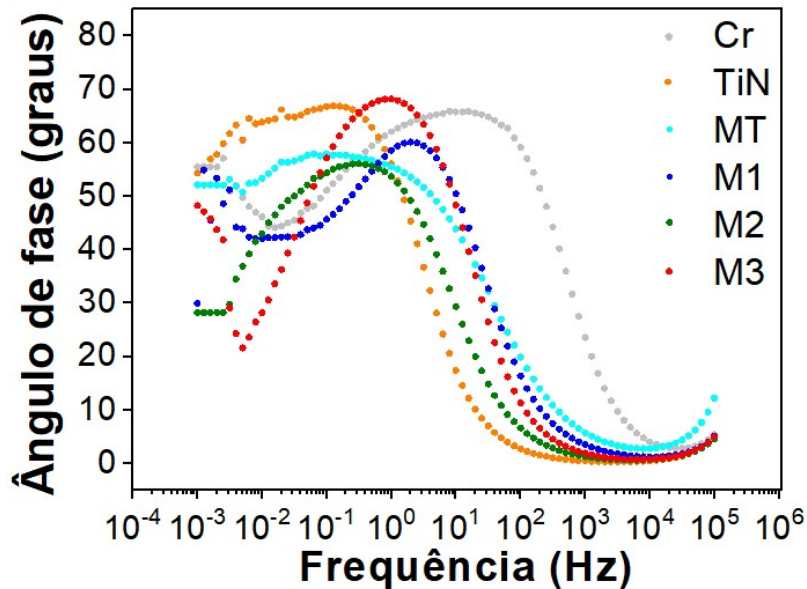


Figura 46: Plotagens de -ângulo de fase x frequência das multicamadas e dos filmes puros.

O filme puro de Cr apresenta máximo mais largo com o maior ângulo de fase, o que está associado ao processo mais capacitivo e à maior resistência contra corrosão, tal como sugerido pelo maior potencial de corrosão visto na Tabela 4. Em seguida, o máximo da amostra M3 a frequências intermediárias apresenta o segundo maior ângulo de fase, confirmando o comportamento mais capacitivo e sua elevada resistência à corrosão. A amostra M3 ainda apresenta outro máximo na região de baixas frequências, associado a processos na interface Cr/TiN.

Por outro lado, a amostra M2 apresentou máximo deslocado para menores frequências em relação à M3, evidenciando que o processo corrosivo ocorre mais interiormente na amostra. Esse efeito se deve provavelmente à maior espessura da primeira camada de TiN. Portanto, os defeitos superficiais da camada mais espessa de TiN nessa amostra devem contribuir para a entrada do eletrólito até regiões mais profundas da multicamada. Nota-se ainda que o ângulo de fase associado ao máximo da amostra M2 foi o menor, evidenciando sua menor resistência à corrosão em meio salino.

A comparação entre os comportamentos das amostras MT e M1 revelam também que ocorreu penetração de eletrólito ligeiramente maior na MT, que possui camada relativamente maior de TiN na superfície. Mesmo assim, a multicamada isoestruturada MT demonstrou comportamento melhor frente à corrosão, o que deve ser atribuído à sua maior camada de Cr no primeiro período em relação à amostra M1.

Por conseguinte, tal como sugerido pela discussão no ensaio de polarização, nota-se que a maior quantidade de Cr no volume superior do filme tende a proteger mais efetivamente contra a corrosão. Adicionalmente, visto a entrada do eletrólito nos filmes, têm-se que o óxido Cr_2O_3 deve ser gerado também no interior da multicamada, seguindo o modelo apresentado na Figura 47.

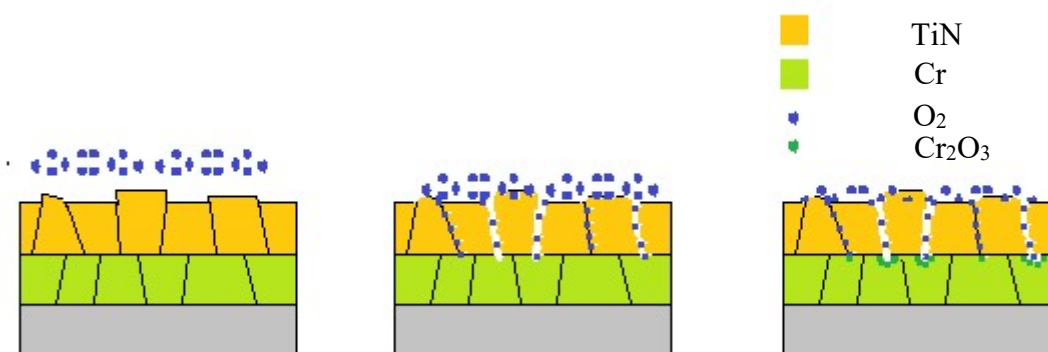


Figura 47: Mecanismo de corrosão nas multicamadas Cr/TiN.

Pelo mecanismo sugerido, os agentes corrosivos atuam na camada superior de TiN de forma mais intensa devido sua menor resistência à corrosão em relação às camadas de Cr. Como os contornos dos grãos são regiões mais susceptíveis ao contato com fluidos do que o centro, eles acabam funcionando como regiões preferenciais de corrosão para o interior do filme. Quando os fluidos corrosivos encontram a primeira camada de Cr, há tendência de formação da espécie Cr_2O_3 e, com o efeito passivante desse composto, a corrosão é diminuída. Desta forma, os filmes com maior quantidade de Cr na segunda camada tendem a apresentar melhor comportamento contra corrosão.

A importância das camadas de Cr para proteção dos filmes pode ainda ser destacada pela arquitetura do filme M2, que apresentando duas camadas de TiN com 80 nm, cada e uma camada relativamente fina de Cr com 20 nm entre elas, teve o pior comportamento.

Sendo assim, sugere-se que é possível melhorar a resistência à corrosão de sistemas do tipo multicamadas a partir da configuração otimizada dos períodos superficiais, sem necessariamente mudar a composição nem o número total de períodos. Para tanto, no caso estudado, indica-se a utilização de camadas mais finas de TiN seguidas por camadas mais espessas de Cr no primeiro período, com arquitetura de composição graduada, de forma a evitar o acúmulo de defeitos superficiais e aproveitar a blindagem anticorrosiva proporcionada pelo Cr para toda a multicamada. Há também a possibilidade de adicionar uma camada de Cr à superfície de cada filme.

A Figura 48 mostra o diagrama do módulo da impedância em função da frequência obtidos no ensaio de impedância para esses filmes.

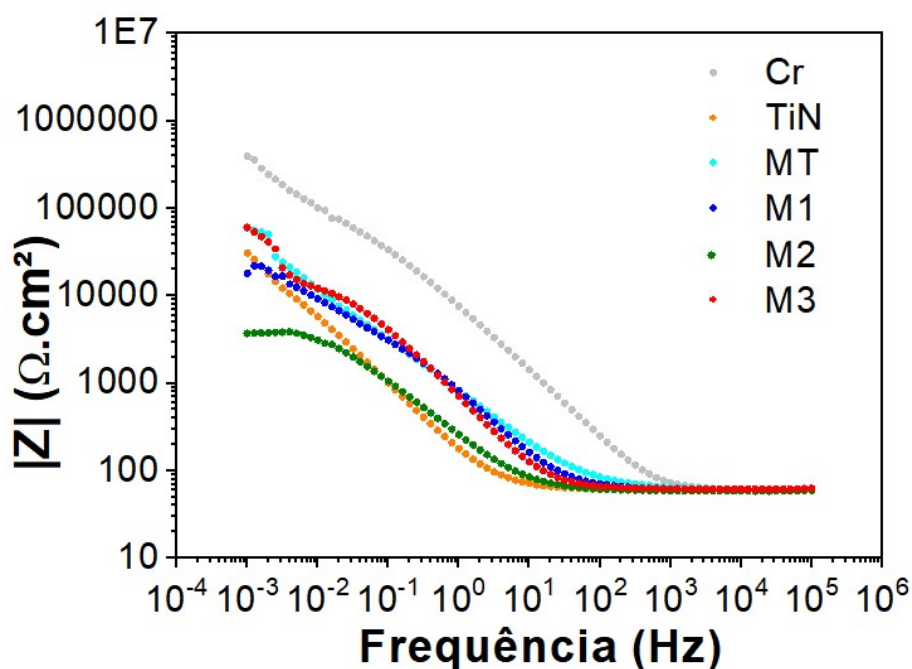


Figura 48: Diagrama do módulo da impedância em função da frequência das multicamadas e dos filmes puros.

Comparando os módulos de impedância na frequência de 10^{-2} Hz, a maior resistência à corrosão foi apresentada pela amostra de cromo. Dentre as multicamadas, as amostras M3 e MT apresentaram os maiores módulos de impedância. Confirmando os resultados de polarização, a amostra M2 foi a de menor impedância e menor resistência à corrosão no meio salino. Ressalta-se, ainda, que a amostra M2 apresentou resistência à corrosão menor que a do filme de TiN puro, o que deve estar associado às rugosidades desses filmes, que foi menor para os filmes puros.

Neste sentido, a arquitetura de composição graduada com períodos de razões $\text{Cr/TiN} = 4/1$ e a multicamada isoestruturada, com períodos superficiais compostos por camadas de cromo com 50 nm de espessura, mostraram-se vantajosas para resistir à corrosão pela maior quantidade do material metálico na superfície.

V. CONCLUSÕES

Os resultados mostram que a técnica de *magnetron sputtering* é adequada para a deposição de filmes finos do tipo multicamadas, com fácil controle de deposição e reprodutibilidade na ordem nanométrica. Neste sentido, filmes finos com arquiteturas isoestruturadas, hierárquicas e com gradientes de concentração ao longo da espessura foram alcançados para o conjunto cromo/nitreto de titânio.

A junção de Cr e TiN em filmes finos do tipo multicamadas formou estruturas compactas e estáveis para qualquer modulação entre 20 e 80 nm, sendo que os tamanhos de grão apresentaram tendência de crescimento com os tamanhos das camadas. Em camadas de 60 e 80 nm houve um pronunciamento da morfologia do tipo colunar.

As multicamadas apresentaram as fases α -Cr e δ -TiN ligadas por interfaces incoerentes. A superposição da fase δ -TiN às camadas metálicas parece inibir o crescimento original no plano TiN(111), levando a um alto grau de amorfização de sua estrutura em camadas de até 50 nm. Para camadas mais espessas, a cristalinidade do δ -TiN aumenta no plano TiN(200).

A arquitetura hierárquica apresenta potencial de diminuição da rugosidade superficial, o que provavelmente está correlacionado à diminuição do tamanho das colunas em regiões superiores do filme e a consequente amenização de irregularidades acumuladas em seu interior.

Todas as multicamadas apresentaram valores de dureza em cerca de 16,2 GPa, evidenciando que a ordem de distribuição das camadas não influenciou essa propriedade. Por outro lado, o módulo de Young seguiu a regra das misturas, indicando a composição total dos filmes como a principal variável de controle. Os fatores H/E e H^3/E^2 indicaram que as multicamadas tendem a sofrer deformações nanoplásticas, sendo adequadas apenas para aplicações sem contato ou de baixa intensidade.

As camadas superficiais do TiN apresentam baixa deformação elástica e mecanismo de fratura frágil, desprendendo-se do sistema multicamada quando uma carga de aproximadamente 2 N é aplicada em qualquer uma das arquiteturas.

Testes de oxidação mostraram que as multicamadas de Cr/TiN aumentam as resistências individuais contra oxidação do Cr e do TiN até 600 °C. Nessa temperatura, observou-se que a multicamada com composição graduada e aumento da quantidade de TiN em direção à superfície (amostra M2) resistiu melhor que as demais. A 750 °C, as superfícies de todos os filmes falharam, porém, a multicamada isoestruturada (MT) conservou melhor a estrutura interna do filme.

Os ensaios de polarização anódica e de espectroscopia de impedância eletroquímica mostraram que as multicamadas com maiores quantidades de Cr no primeiro período, como a arquitetura graduada M3 e a isoestruturada MT, são mais eficazes contra ataques de Cl^- e capazes de passivar a corrente de corrosão, enquanto multicamadas com camadas espessas de TiN na superfície devem ser mais vulneráveis.

5.1. Sugestões para trabalhos futuros

- Visto a tendência às deformações nanoplásticas registrada para os filmes finos Cr/TiN, que decorre, provavelmente, das assimetrias presentes nas interfaces entre esses materiais, sugere-se a elaboração de novas multicamadas com aplicação de altas temperaturas durante o processo de deposição, de forma a proporcionar a formação do nitreto ternário TiCrN nas regiões interfásicas e aumentar o grau de coesão entre as camadas.
- Ainda sobre a otimização das propriedades mecânicas, recomenda-se a estruturação de super-redes de dureza Cr/TiN, o que pode ser conseguido por meio da formulação de períodos com até 10 nm de espessura. Esse tipo de filme, em geral, aumenta a dureza de multicamadas, favorecendo os valores dos índices H/E e H^3/E^2 , que estimam a fragilidade e as deformações plásticas dos filmes, respectivamente.
- Como as multicamadas proporcionaram um aumento na resistência à oxidação aos materiais de Cr e TiN utilizados em filmes finos, indica-se a execução de pesquisas relacionadas à aplicação de multicamadas Cr/TiN em superfícies de equipamentos que operam em ambientes de alta temperatura.
- Sugere-se também, para o sistema de multicamadas Cr/TiN, um estudo aplicado à corrosão, que envolva ensaios de longa duração e a observação do desenvolvimento de pites e detecção da formação de Cr_2O_3 . Neste sentido, a aplicação de uma camada fina de cromo sobre a superfície final da multicamada pode ser proveitosa para a passivação de toda a estrutura.
- Por fim, recomenda-se a estruturação de estudo com arquiteturas similares às apresentadas aqui, porém com outras combinações Me/MeN. Com isso, será possível observar se as influências nas propriedades relatadas no decorrer desse trabalho tendem a se repetir em outros sistemas multicamadas.

VI. OUTROS TRABALHOS DESENVOLVIDOS EM PARALELO À TESE

Até a conclusão deste estudo, o grupo de pesquisa do Laboratório de Deposição de Filmes Finos, do Departamento de Engenharia de Materiais, da Universidade Federal de Sergipe, não havia desenvolvido nenhuma pesquisa sobre a deposição de filmes finos do tipo multicamadas. Portanto, para desenvolver o trabalho apresentado, foi necessário que o autor adquirisse as bases técnicas e científicas pertinentes, o que se deu por meio do envolvimento em outros trabalhos do grupo sobre a deposição de filmes finos de única camada. Dessa participação, foram geradas publicações de artigos científicos completos em revistas internacionais, de acordo com o que se segue:

1. “Structure and high temperature oxidation of $Zr(1-x)Mo(x)N$ thin films deposited by reactive magnetron sputtering” (doi: 10.1016/j.apsusc.2019.04.238), com autoria de V.F.D. Soares, D.A.R. Fernandez, A.S. Fontes Junior, R.G. Carvalho, R. Machado, F.M.T. Mendes e E.K. Tentardini, publicado na Applied Surface Science.
2. “Influence of WS_2 content on high temperature wear performance of magnetron sputtered $TiN-WS_x$ thin films” (doi: 10.1016/j.ceramint.2019.06.248), com autoria de E.C. Serra, V.F.D. Soares, D.A.R. Fernandez, R. Hübler, K.R.C. Juste, C.L. Lima e E.K. Tentardini, publicado na Ceramics International.
3. “Interrelation Among Morphology, Mechanical Properties and Oxidation Behavior of $Nb_xAl_yN_z$ Thin Films” (doi: 10.1590/1980-5373-MR-2019-0301), com autoria de Renata Gomes Carvalho, Daniel Angel Ramirez Fernandez, Vagner Fontes Dória Soares, Frederico Guilherme Carvalho Cunha, Fabiana Magalhães Teixeira Mendes, Roberto Hübler, Giovanna Machado e Eduardo Kirinus Tentardini, publicado na Materials Research.
4. “Effect of hafnium contaminant present in zirconium targets on sputter deposited ZrN thin films” (doi: 10.1016/j.nimb.2019.11.005), com autoria de D.A.R. Fernandez, B.S.S. Brito, I.A.D. Santos, V.F.D. Soares, A.R. Terto, G.B. de Oliveira, R. Hubler, W.W. Batista e E.K. Tentardini, publicado na Nuclear Inst. and Methods in Physics Research B.

VII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAMS, D. P. "Reactive multilayers fabricated by vapor deposition: A critical review." **Thin Solid Films**, v. 576, p. 98–128, 2 fev. 2015.

ARIAS, D. F., GÓMEZ, A., VÉLEZ, J. M., *et al.* "A mechanical and tribological study of Cr/CrN multilayer coatings", **Materials Chemistry and Physics**, v. 160, p. 131–140, 15 jun. 2015.

BASHKIROV, S. A., GREMENOK, V. F., IVANOV, V. A., *et al.* "Influence of annealing on microstructure and optical properties of hot wall deposited $Pb_xSn(1-x)S$ thin films", **Thin Solid Films**, v. 616, p. 773–779, out. 2016.

BHATTACHARYYA, D., MARA, N. A., HOAGLAND, R. G., *et al.* "Nanoindentation and microstructural studies of Al/TiN multilayers with unequal volume fractions", **Scripta Materialia**, v. 58, n. 11, p. 981–984, jun. 2008.

BOUAOUINA, B., BESNARD, A., ABAIDIA, S. E., *et al.* "Correlation between mechanical and microstructural properties of molybdenum nitride thin films deposited on silicon by reactive R.F. magnetron discharge", **Surface and Coatings Technology**, v. 333, p. 32–38, jan. 2018.

BOUROUSHIAN, M., KOSANOVIC, T. "Characterization of Thin Films by Low Incidence X-Ray Diffraction", **Crystal Structure Theory and Applications**, v. 1, p. 35–39, 2012.

BULL, S. J. "Failure modes in scratch adhesion testing", **Surface and Coatings Technology**, v. 50, p. 25–32, 1991.

CARPIO, P., SALVADOR, M. D., BORRELL, A., *et al.* "Thermal behaviour of multilayer and functionally-graded YSZ/Gd₂Zr₂O₇ coatings", **Ceramics International**, v. 43, n. 5, p. 4048–4054, abr. 2017.

CHEN, S., LUO, D., ZHAO, G. "Investigation of the properties of $Ti_xCr_{1-x}N$ coatings prepared by cathodic arc deposition". 50, p. 163–168, 2013.

CHIPATECUA, Y. L., OLAYA, J. J., ARIAS, D. F. "Corrosion behaviour of CrN/Cr multilayers on stainless steel deposited by unbalanced magnetron sputtering", **Vacuum**, v. 86, n. 9, p. 1393–1401, mar. 2012.

"Components in a SEM". **NanoScience Instruments**, 2020. Disponível em: <https://www.nanoscience.com/techniques/scanning-electron-microscopy/components/>. Acesso em: 13, agosto de 2020.

DE MONTEYNARD, A., SCHUSTER, F., BILLARD, A., *et al.* "Properties of chromium thin films deposited in a hollow cathode magnetron powered by pulsed DC or HiPIMS", **Surface and Coatings Technology**, v. 330, p. 241–248, 1 dez. 2017.

- DOMÍNGUEZ-CRESPO, M. A., TORRES-HUERTA, A. M., RODRÍGUEZ, E., *et al.* "Effect of deposition parameters on structural, mechanical and electrochemical properties in Ti/TiN thin films on AISI 316L substrates produced by r. f. magnetron sputtering", **Journal of Alloys and Compounds**, v. 746, p. 688–698, maio 2018.
- EZAZI, M. A., QUAZI, M. M., ZALNEZHAD, E., *et al.* "Enhancing the tribo-mechanical properties of aerospace AL7075-T6 by magnetron-sputtered Ti/TiN, Cr/CrN & TiCr/TiCrN thin film ceramic coatings", **Ceramics International**, v. 40, n. 10, p. 15603–15615, 1 dez. 2014.
- FRANZ, R., LECHTHALER, M., POLZER, C., *et al.* "Structure, mechanical properties and oxidation behaviour of arc-evaporated NbAlN hard coatings", **Surface and Coatings Technology**, v. 204, n. 15, p. 2447–2453, abr. 2010.
- GAMEZ, G., VORONOV, M., RAY, S. J., *et al.* "Surface elemental mapping via glow discharge optical emission spectroscopy." **Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy**, v. 70, p. 1-9, abr. 2012
- GE, F., ZHU, P., MENG, F., *et al.* "Enhancing the wear resistance of magnetron sputtered VN coating by Si addition", **Wear**, v. 354–355, p. 32–40, 15 maio 2016.
- GHASEMI, S., SHANAGHI, A., CHU, P. K. "Corrosion behavior of reactive sputtered Ti/TiN nanostructured coating and effects of intermediate titanium layer on self-healing properties", **Surface and Coatings Technology**, v. 326, p. 156–164, out. 2017.
- GOLLER, R.; TORRI, P.; BAKER, M. A. *et al.* "The deposition of low-friction TiN-MoS_x hard coatings by a combined arc evaporation and magnetron sputter process", **Surface and Coatings Technology**, v. 120, pp. 453-457, Nov. 1999.
- GONG, Z., JIA, X., MA, W., *et al.* "Hierarchical structure graphitic-like/MoS₂ film as superlubricity material", **Applied Surface Science**, v. 413, p. 381–386, ago. 2017.
- GROSS, C. T., JIANG, Z., MATHAI, A., *et al.* "Designing high-temperature steels via surface science and thermodynamics", **Surface Science**, v. 648, p. 196–200, 1 jun. 2016.
- HINRICHS, R. "Técnicas instrumentais não destrutivas aplicadas a gemas do Rio Grande do Sul". Porto Alegre: **IGeo/UFRGS**, 2014.
- HUANG, C.-Y., CHEN, Y.-L. "Design and impact resistant analysis of functionally graded Al₂O₃–ZrO₂ ceramic composite", **Materials & Design**, v. 91, p. 294–305, fev. 2016.
- JIN, Q., WANG, H., LI, G., *et al.* "Microstructures and Mechanical Properties of TiN/CrN Multilayer Films", **Rare Metal Materials and Engineering**, v. 46, n. 10, p. 2857–2862, 1 out. 2017.
- KALIDINDI, R. S. R., SUBASRI, R., "Sol-gel nanocomposite hard coatings". **Anti-Abrasive Nanocoatings**, [S.l: s.n.], 2015. p. 105–136.

- KOLEDNIK, O., PREDAN, J., FISCHER, F. D., *et al.* "Improvements of strength and fracture resistance by spatial material property variations", **Acta Materialia**, v. 68, p. 279–294, 15 abr. 2014.
- LI, L., GUO, P., LIU, L.-L., *et al.* "Structural design of Cr/GLC films for high tribological performance in artificial seawater: Cr/GLC ratio and multilayer structure", **Journal of Materials Science & Technology**, v. 34, n. 8, p. 1273–1280, ago. 2018.
- LIN, S., ZHOU, K., DAI, M., *et al.* "Structural, mechanical, and sand erosion properties of TiN/Zr/ZrN multilayer coatings", **Vacuum**, v. 122, p. 179–186, 1 dez. 2015.
- LIN, Y., ZIA, A. W., ZHOU, Z., *et al.* "Development of diamond-like carbon (DLC) coatings with alternate soft and hard multilayer architecture for enhancing wear performance at high contact stress", **Surface and Coatings Technology**, v. 320, p. 7–12, 25 jun. 2017.
- LIU, D. G., GU, C. D., CHEN, R., *et al.* "Interface and superhardness of TiN/CN_x multilayer films", **Surface and Coatings Technology**, v. 205, n. 7, p. 2386–2392, 25 dez. 2010.
- LIU, H., YANG, F. C., TSAI, Y. J., *et al.* "Effect of modulation structure on the microstructural and mechanical properties of TiAlSiN/CrN thin films prepared by high power impulse magnetron sputtering", **Surface and Coatings Technology**, v. 358, p. 577–585, 25 jan. 2019.
- LIU, Y., SHI, W., TIAN, L., *et al.* "Influence of modulation period on structure and mechanical properties of WB₂/CrN films deposited by direct-current magnetron sputtering", **Journal of Alloys and Compounds**, v. 788, p. 729–738, 5 jun. 2019.
- MALISKA, A.M. Apostila Microscopia Eletrônica de Varredura. Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Engenharia Mecânica – LABMAT, 2005.
- MATTOX, D. M. Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing. New Mexico: Noyes Publications, 1998.
- MILTON OHRING. Materials Science of thin films, deposition & structure. USA.
- MO, J., WU, Z., YAO, Y., *et al.* "Influence of Y-addition and multilayer modulation on microstructure, oxidation resistance and corrosion behavior of Al_{0.67}Ti_{0.33}N coatings", **Surface and Coatings Technology**, v. 342, p. 129–136, 25 maio 2018.
- MOLCHAN, I. S., THOMPSON, G. E., SKELDON, P., *et al.* "The concept of plasma cleaning in glow discharge spectrometry", **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 24, n. 6, p. 734–741, 2009.
- MONCLÚS, M. A., KARLIK, M., CALLISTI, M., *et al.* "Microstructure and mechanical properties of physical vapor deposited Cu/W nanoscale multilayers: Influence of layer thickness and temperature". 571, p. 275–282, 28 nov. 2014.

NAM, N. D., KIM, M. J., JO, D. S., *et al.* "Corrosion protection of Ti/TiN, Cr/TiN, Ti/CrN, and Cr/CrN multi-coatings in simulated proton exchange membrane fuel cell environment", **Thin Solid Films**, v. 545, p. 380–384, 31 out. 2013.

NAN, L., WANG, J., MISRA, A., *et al.* "Direct observations of confined layer slip in Cu/Nb multilayers", **Microscopy and Microanalysis**, v. 18, n. 5, p. 1155–1162, out. 2012.

NIE, Y., DONG, L., WU, J., *et al.* "A design of Ti-6Al-4V/ZrB₂ multilayers with good thermal stability to enhance mechanical properties of titanium alloy", **Ceramics International**, v. 44, n. 5, p. 4704–4710, abr. 2018.

OLIVEIRA, J. C., FERNANDES, F., SERRA, R., *et al.* "On the role of the energetic species in TiN thin film growth by reactive deep oscillation magnetron sputtering in Ar/N₂", **Thin Solid Films**, v. 645, p. 253–264, jan. 2018.

"Optical Profilometry". **NanoScience Instruments**, 2020. Disponível em: <https://www.nanoscience.com/techniques/optical-profilometry/>. Acesso em: 13, agosto de 2020.

OU, Y. X., LIN, J., TONG, S., *et al.* "Structure, adhesion and corrosion behavior of CrN/TiN superlattice coatings deposited by the combined deep oscillation magnetron sputtering and pulsed dc magnetron sputtering", **Surface and Coatings Technology**, v. 293, p. 21–27, 15 maio 2016.

PHARR, G. M., OLIVER, W. C. "Measurement of Thin Film Mechanical Properties Using Nanoindentation", **MRS Bulletin**, v. 17, n. 7, p. 28–33, 29 jul. 1992.

PIERSON, H. O. *Handbook of Refractory Carbides & Nitrides: Properties, Characteristics, Processing and Apps.* 5.ed. Noyes Publications, New Jersey, 1996.

POSTOLNYI, B. O., BERESNEV, V. M., ABADIAS, G., *et al.* "Multilayer design of CrN/MoN protective coatings for enhanced hardness and toughness", **Journal of Alloys and Compounds**, v. 725, p. 1188–1198, nov. 2017.

RAGHAVAN, R., WHEELER, J. M., ESQUÉ-DE LOS OJOS, D., *et al.* "Mechanical behavior of Cu/TiN multilayers at ambient and elevated temperatures: Stress-assisted diffusion of Cu", **Materials Science and Engineering A**, v. 620, p. 375–382, 3 jan. 2015.

RENZELLI, M., MUGHAL, M. Z., SEBASTIANI, M., *et al.* "Design, fabrication and characterization of multilayer Cr-CrN thin coatings with tailored residual stress profiles", **Materials and Design**, v. 112, p. 162–171, 15 dez. 2016.

RIVERA-TELLO, C. D., BROITMAN, E., FLORES-RUIZ, F. J., *et al.* "Mechanical properties and tribological behavior at micro and macro-scale of WC/WCN/W hierarchical multilayer coatings", **Tribology International**, v. 101, p. 194–203, 1 set. 2016.

SABITZER, C., STEINKELLNER, C., KOLLER, C. M., *et al.* "Diffusion behavior of C, Cr, and Fe in arc evaporated TiN- and CrN-based coatings and their influence on thermal stability and hardness", **Surface and Coatings Technology**, v. 275, p. 185–192, 15 ago. 2015.

SHUKLA, K., RANE, R., ALPHONSA, J., *et al.* "Structural, mechanical and corrosion resistance properties of Ti/TiN bilayers deposited by magnetron sputtering on AISI 316L", **Surface and Coatings Technology**, v. 324, p. 167–174, set. 2017.

SMALLMAN, R.E., NGAN, A.H.W. *Modern Physical Metallurgy* (Eighth Edition), 2014.

SONG, G. H., YANG, X. P., XIONG, G. L., *et al.* "The corrosive behavior of Cr/CrN multilayer coatings with different modulation periods". V. 89, p. 136–141, mar. 2013.

SPECTRUMA ANALYTIK GMBH - *Advances Analytical Instruments: GDOES theory and principles of operation*, 2018. Disponível em: <https://www.spectruma.de/en/gdoes-theory.html>. Acessado em: 11/09/2019.

STRAPASSON, G., BADIN, P. C., SOARES, G. V., *et al.* "Structure, composition, and mechanical characterization of dc sputtered TiN-MoS₂ nanocomposite thin films", **Surface and Coatings Technology**, v. 205, n. 13–14, p. 3810–3815, mar. 2011.

VERMA, N., JAYARAM, V. "Role of interface curvature on stress distribution under indentation for ZrN/Zr multilayer coating". 571, p. 283–289, 28 nov. 2014.

WANG, C., SHI, K., GROSS, C., *et al.* "Toughness enhancement of nanostructured hard coatings: Design strategies and toughness measurement techniques", **Surface and Coatings Technology**, v. 257, p. 206–212, 25 out. 2014.

WANG, D., HU, M., JIANG, D., *et al.* "The improved corrosion resistance of sputtered CrN thin films with Cr-ion bombardment layer by layer", **Vacuum**, v. 143, p. 329–335, 1 set. 2017.

WANG, F., ZHANG, F., ZHENG, L., *et al.* "Structure and corrosion properties of Cr coating deposited on aerospace bearing steel", **Applied Surface Science**, v. 423, p. 695–703, 30 nov. 2017.

WU, Z. T., QI, Z. B., ZHANG, D. F., *et al.* "Nanoindentation induced plastic deformation in nanocrystalline ZrN coating", **Materials Letters**, v. 164, p. 120–123, 1 fev. 2016.

WUHRER, R., YEUNG, W. Y., PHILLIPS, M. R., *et al.* "Study on d.c. magnetron sputter deposition of titanium aluminium nitride thin films: effect of aluminium content on coating", **Thin Solid Films**, v. 290–291, p. 339–342, dez. 1996.

XI, Y., GAO, K., PANG, X., *et al.* "Film thickness effect on texture and residual stress sign transition in sputtered TiN thin films", **Ceramics International**, v. 43, n. 15, p. 11992–11997, 15 out. 2017.

- XIAO, W., CHEN, H., LIU, X., *et al.* "Thermal shock resistance of TiN-, Cr-, and TiN/Cr-coated zirconium alloy", **Journal of Nuclear Materials**, v. 526, 1 dez. 2019.
- XU, Y. X., CHEN, L., PEI, F., *et al.* "Effect of the modulation ratio on the interface structure of TiAlN/TiN and TiAlN/ZrN multilayers: First-principles and experimental investigations", **Acta Materialia**, v. 130, p. 281–288, 15 maio 2017.
- YALAMANCHILI, K., WANG, F., ABOULFADL, H., *et al.* "Growth and thermal stability of TiN/ZrAlN: Effect of internal interfaces", **Acta Materialia**, v. 121, p. 396–406, 1 dez. 2016.
- YAO, S. H., SU, Y. L., KAO, W. H., *et al.* "A wear-resistant coating-Oxidized graded multilayer TiN/W coating", **Materials Letters**, v. 64, n. 1, p. 99–101, 15 jan. 2010.
- YE, Y., YAO, Y., CHEN, H., *et al.* "Structure, mechanical and tribological properties in seawater of multilayer TiSiN/Ni coatings prepared by cathodic arc method", **Applied Surface Science**, v. 493, p. 1177–1186, nov. 2019.
- YONEKURA, D., FUJITA, J., MIKI, K. "Fatigue and wear properties of Ti-6Al-4V alloy with Cr/CrN multilayer coating", **Surface and Coatings Technology**, v. 275, p. 232–238, 15 ago. 2015.
- ZHANG, D., QI, Z., WEI, B., *et al.* "Microstructure and corrosion behaviors of conductive Hf/HfN multilayer coatings on magnesium alloys", **Ceramics International**, v. 44, n. 8, p. 9958–9966, jun. 2018.
- ZHANG, G., WANG, T., CHEN, H. "Microstructure, mechanical and tribological properties of TiN/Mo₂N nano-multilayer films deposited by magnetron sputtering", **Surface and Coatings Technology**, v. 261, p. 156–160, 15 jan. 2015.
- ZHANG, Y., XU, G., WANG, Y., *et al.* "Mechanical properties study of W/TiN/Ta system multilayers", **Journal of Alloys and Compounds**, v. 725, p. 283–290, 2017.
- ZHENG, J., LV, Y., XU, S., *et al.* "Nanostructured TiN-based thin films by a novel and facile synthetic route", **Materials and Design**, v. 113, p. 142–148, 5 jan. 2017.

APÊNDICE A

Ordem de distribuição das camadas nos filmes finos e razões Cr/TiN calculadas por GD-OES para cada período. Todas as multicamadas possuem a mesma composição química, 8 períodos, 16 interfaces internas e espessura total aproximada de 800 nm.

Multicamadas	Camadas de Cr (nm)	Camadas de TiN (nm)	Razão Cr/TiN em cada bicamada
MT	50	50	1/1 em todas
M1	8 ^a - 20	8 ^a - 20	1 ^a bicamada- 1/1
	7 ^a - 20	7 ^a - 20	2 ^a bicamada- 1/1
	6 ^a - 40	6 ^a - 40	3 ^a bicamada- 1/1
	5 ^a - 40	5 ^a - 40	4 ^a bicamada- 1/1
	4 ^a - 60	4 ^a - 60	5 ^a bicamada- 1/1
	3 ^a - 60	3 ^a - 60	6 ^a bicamada- 1/1
	2 ^a - 80	2 ^a - 80	7 ^a bicamada- 1/1
	1 ^a - 80	1 ^a - 80	8 ^a bicamada- 1/1
M2	8 ^a - 20	8 ^a - 80	1 ^a bicamada- 1/4
	7 ^a - 20	7 ^a - 80	2 ^a bicamada- 1/4
	6 ^a - 40	6 ^a - 60	3 ^a bicamada- 2/3
	5 ^a - 40	5 ^a - 60	4 ^a bicamada- 2/3
	4 ^a - 60	4 ^a - 40	5 ^a bicamada- 3/2
	3 ^a - 60	3 ^a - 40	6 ^a bicamada- 3/2
	2 ^a - 80	2 ^a - 20	7 ^a bicamada- 4/1
	1 ^a - 80	1 ^a - 20	8 ^a bicamada- 4/1
M3	8 ^a - 80	8 ^a - 20	1 ^a bicamada- 4/1
	7 ^a - 80	7 ^a - 20	2 ^a bicamada- 4/1
	6 ^a - 60	6 ^a - 40	3 ^a bicamada- 3/2
	5 ^a - 60	5 ^a - 40	4 ^a bicamada- 3/2
	4 ^a - 40	4 ^a - 60	5 ^a bicamada- 2/3
	3 ^a - 40	3 ^a - 60	6 ^a bicamada- 2/3
	2 ^a - 20	2 ^a - 80	7 ^a bicamada- 1/4
	1 ^a - 20	1 ^a - 80	8 ^a bicamada- 1/4