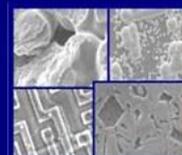




PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E  
TECNOLOGIA DE MATERIAIS**  
Faculdade de Física



**PGETEMA**

**PROPRIEDADES TRIBOCORROSIVAS DE MULTICAMADAS TI/TIN:  
DEPENDÊNCIA DO COMPRIMENTO DE MODULAÇÃO E  
PROPORÇÃO DA CAMADA CERÂMICA**

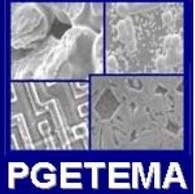
**Saulo Davila Jacobsen**  
Licenciado em Física

**DISSERTAÇÃO PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM  
ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS.**

**PORTO ALEGRE, MARÇO DE 2007**



PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E  
TECNOLOGIA DE MATERIAIS**  
Faculdade de Física



## **PROPRIEDADES TRIBOCORROSIVAS DE MULTICAMADAS TI/TIN: DEPENDÊNCIA DO COMPRIMENTO DE MODULAÇÃO E PROPORÇÃO DA CAMADA CERÂMICA**

**Saulo Davila Jacobsen**  
Licenciado em Física  
ORIENTADOR: PROF. DR. ROBERTO HÜBLER

Trabalho realizado no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia dos Materiais - PGETEMA, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Tecnologia de Materiais.

**PORTO ALEGRE, MARÇO DE 2007**

## AGRADECIMENTOS

Ao meu grande amigo Teco (vulgo Adriano Feil) por todos os anos de convívio, por todas dicas e discussões, e pelas experimentações no XRD, assim como ao prof. Durão (vulgo Sérgio Teixeira).

Ao meu amigo e companheiro Salsicha (vulgo Jesum Alves Fernandes) por todas as medidas de dureza, e principalmente nas horas mais IMPORTANTES deste trabalho em que precisei do carro emprestado, e não negou ajuda... Hehe...

Ao meu amigo Catatau (vulgo Afonso Kreling) por sua incansável criatividade, hiper-atividade e também habilidade em assuntos tornísticos... Pela viagem à Londrina mais doída que já fiz, com vinte pila no bolso... Hehe...

Ao senhor mano véio Guaíba (vulgo Alexandre Cunha), por sua amizade, companheirismo e por toda dedicação aos nossos questionamentos nos mais variados temas desde radiações físicas à irradiações... ah, e pelo surf aquele que acontece a cada alinhamento planetário...

Ao senhor das medidas da ordem Angstrom (vulgo André Marin), pela companhia nas experimentações do RBS, e principalmente por todas as conversas nas vezes em que se precisava dar um alívio para cabeça.

Ao filhão *Strawberry* (vulgo Guilherme) pela companhia nos assuntos PATO – *oxidation*, e principalmente pelo acampamento, churrasco e cerveja na fórmula truck.

A senhorita Naná (vulga Renata Renz), pelo dia em que depusitei filme por doze horas e precisei de uma carona até o colégio, e prontamente acompanhada do Afonso se ofereceu para me levar, (detalhe em meia hora até quase São Leo).

Ao Blando (vulgo Eduardo Blando), por todos os ensinamentos em dureza, pelas nossas discussões filosóficas, por não morar no último andar do edifício o que dificultaria transporte de sofás, cômodas, etc... hehehe e principalmente pelas conversas ao longo destes quase 6 anos em que nos conhecemos....

Ao senhor Alemão O Grande (vulgo Roberto Hübler) pela oportunidade de te-lo como orientador, pelo apoio, conversas, chopps, grandes risadas e principalmente pelas puxadas de orelha, pois foi com elas que aprendi grande parte de tudo que sei hoje. Meus sinceros muitosss obrigadoss.

À AutoLab, à alfândega e à puc por liberar o equipamento novo de corrosão a tempo de terminar o trabalho.

À sala do depósito!!!! Pela sua existência a qual permitiu a criação das melhores idéias deste trabalho... Claro que acompanhado do cafezinho...

À todos os membros do GEPSI, por torná-lo um lugar onde se tem prazer de trabalhar...

*O amor é um grande laço,  
um passo pruma armadilha.  
Comparo tua chegada  
como a fuga de uma ilha.*

## RESUMO

A aplicação de revestimentos de nitreto de titânio como camada protetora de aços em situações com características tribocorrosivas tem obtido muito sucesso ao longo dos anos. Entretanto, a resistência contra corrosão aquosa só é obtida quando a camada protetora for destituída de imperfeições, pois o ataque corrosivo se propaga em defeitos associados à poros, contorno de grãos, e à uma morfologia colunar encontrada em filmes monolíticos depositados por *sputtering*. Estudos recentes mostraram que uma possível solução para evitar a propagação da estrutura colunar é a produção de revestimentos tipo multicamadas, promovendo assim barreiras para o meio agressivo. Em condições específicas, filmes nanoestruturados do tipo multicamadas apresentam valores extremamente elevados de dureza, de acordo com a variação do seu período de modulação. O objetivo deste trabalho é mostrar o comportamento tribocorrosivo de multicamadas de Ti/TiN, depositados pela técnica de *magnetron sputtering*, através de diversos comprimentos de modulação e diferentes proporções de TiN para cada modulação. Medidas de Espectrometria de Retro-espalhamento de Rutherford (RBS) e de refletividade de raio X (XRR) mostraram que as multicamadas foram obtidas com sucesso em seu processo de deposição. As propriedades mecânicas apresentadas por esses revestimentos mostraram características de super-rede de dureza e as propriedades corrosivas aliadas às medidas qualitativas de desgaste mecânico (H/E) mostraram elevado grau de proteção, apresentando um grande potencial para aplicações práticas.

Palavras Chave: Multicamadas, Tribocorrosão, *Magnetron Sputtering*

## **ABSTRACT**

The application of TiN coatings as steel protective layers in situations with tribocorrosive characteristics has achieved much success along the years. However, the resistance against aqueous corrosion is reached only when the protective layer is free of imperfections, since corrosive attack propagates in defects associated to pores, grain boundaries and to the columnar morphology found in monolithic films deposited by sputtering. Recent studies demonstrated that a possible solution to prevent the propagation of the columnar structure is the production of multilayer coatings, thus promoting barriers against the aggressive environment. In specific conditions, nanostructured multilayer films present high hardness values, in accordance with the modulation period variation. The objective of this work is to show the tribocorrosive behavior of Ti/TiN multilayers, deposited by magnetron sputtering technique, with various modulation lengths and different TiN ratios for each modulation. Rutherford backscattering (RBS) and X ray reflectometry (XRR) measurements exhibit that the multilayers had been successfully produced. The mechanical properties presented by these films showed characteristics of hardness superlattices and allied to protective corrosive properties. Qualitative measurements of mechanical wear (H/E) demonstrated high degree of protection, presenting a great potential for practical applications.

**Keywords:** Multilayers, Tribocorrosion, Magnetron Sputtering.

## SUMÁRIO

<b>AGRADECIMENTOS</b> .....	<b>V</b>
<b>RESUMO</b> .....	<b>VII</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>VIII</b>
<b>SUMÁRIO</b> .....	<b>IX</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS</b> .....	<b>XI</b>
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	<b>XIII</b>
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	<b>XVIII</b>
<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>19</b>
<b>2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	<b>22</b>
2.1 Revestimentos Protetores .....	22
2.1.1 <i>Filmes Finos</i> .....	22
2.1.2 <i>Deposição de Filmes Finos</i> .....	24
Magnetron Sputtering .....	24
2.1.3 <i>Filmes Finos Tipo multicamadas</i> .....	26
2.2 Super Redes de Dureza .....	27
2.2.1 <i>Aspectos teóricos</i> .....	28
Testes de dureza por penetração .....	30
Testes instrumentados de dureza (IHT) .....	32
2.3 Corrosão Aquosa .....	35
2.3.1 <i>Aspectos Teóricos</i> .....	36
Potenciais e Potencial Padrão .....	38
Termodinâmica e a Cinética das Reações de Corrosão .....	39
Polarização .....	42
Voltametria Cíclica .....	44
Tipos de Corrosão .....	46
2.4 Espectrometria de Retro-espalhamento de Rutherford (RBS) .....	55

2.4.1	Aspectos teóricos .....	55
2.5	Difração de raios X (XRD) e Reflectometria de raios X (XRD).....	60
<b>3</b>	<b>METODOLOGIA.....</b>	<b>63</b>
<b>4</b>	<b>RESULTADOS.....</b>	<b>75</b>
4.1	Amostras de aço ABNT 1020 e ABNT 10B22 .....	75
4.2	Amostras monolíticas de nitreto de titânio (TiN).....	78
4.3	Amostras monolíticas de titânio (Ti) .....	82
4.3.1	<i>Multicamadas Ti/TiN</i> .....	85
	Caracterização Espessuras por XRR .....	86
	Caracterização Espessuras por RBS .....	87
	Caracterização Nanodureza por IHT .....	90
	Caracterização Resistência a Corrosão por Voltametria Cíclica .....	93
	Caracterização Superficial pelo MEV .....	97
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>106</b>
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>108</b>

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

Å	Ângstrom
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
Ag	prata
Ar	argônio
BN	nitreto de boro
BSE	elétrons secundários retro-espalhados
C(Pt)	eletrodo contador de platina
CN	nitreto de carbono
Cr	cromo
Cu	cobre
CVD	Deposição química por vapor
$d\sigma/d\Omega$	seção de choque diferencial de retro-espalhamento
DC	corrente contínua
$E$	módulo de elasticidade
$E$	potencial padrão
$E_a$	energia de ativação
$E_r$	potencial de repouso
eV	elétron-volt
$e^-$	elétron
Fe	ferro
GPa	gigapascal
$h$	profundidade de penetração
$H$	dureza
H	hidrogênio
He	hélio
$h_s$	profundidade atingida na superfície de contato
$h_c$	profundidade atingida na indentação máxima
HV	dureza Vickers
IHT	testes instrumentados de dureza
$I_{crit}$	corrente crítica
$I_p$	corrente de passivação
ISO	International Standard Organization
K	constante Hall – Petch
m	metro

n	índice de refração
N / Ti	razão nitrogênio / titânio
N <sub>2</sub>	nitrogênio
NbN	nitreto de nióbio
NHE	eletrodo normal de hidrogênio
Ni	níquel
P4	10000 partículas / m <sup>3</sup>
$P_{Ar} / P_{N_2}$	razão entre as pressões de argônio e nitrogênio
pH	potencial de hidrogênio
PVD	deposição física por vapor
QMG	sensor de massa quadrupólo
R	eletrodo de referência
RBS	espectrometria de retro-espalhamento de Rutherford
Si	silício
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	nitreto de silício
SE	elétrons secundários
T	eletrodo de trabalho
t	espessura
t <sub>a</sub>	espessura da camada monolítica do filme a
t <sub>b</sub>	espessura da camada monolítica do filme b
Ta	tântalo
Ti	titânio
TiN	nitreto de titânio
VN	nitreto de vanádio
XRD	difração de raios X
XRR	reflexão de raios X
Z	número atômico
Zn	zircônio
ZrN	nitreto de zircônio
α	partícula alfa
θ	ângulo theta
λ	comprimento de onda
Λ	período de modulação de uma multicamada
Λ <sub>c</sub>	período crítico de modulação de uma multicamada
π	pi

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Filme fino de TiN medindo 4,41 micrometros.....	23
Figura 2: Esquema dos componentes de um sistema de <i>Sputtering</i> . ....	24
Figura 3: Cascata de colisões e possíveis efeitos quando um íon energético incide sobre a superfície de um alvo. ....	25
Figura 4: Estrutura típica de um revestimento do tipo multicamada: A e B são materiais diferentes, no detalhe uma micrografia seção transversal de uma multicamada Ti/Zr feita por um microscópio eletrônico de transmissão [Tepper. T 1998]. ....	27
Figura 5: Representação esquemática do comportamento de dureza $H$ em função do período de modulação $\Lambda$ tipicamente encontrado para determinadas multicamadas. Geralmente, em um valor de $\Lambda_C$ verifica-se um valor máximo de dureza [BLANDO 2005]. ....	29
Figura 6: (a) Indentador preparado para penetrar a amostra; (b) Indentador deformando a amostra através da aplicação de uma carga e (c) a amostra penetrada. ....	31
Figura 7: Indentação causada em um material por um indentador Berkovich.....	31
Figura 8: Gráfico correspondente à aplicação de um completo ciclo carga – descarga em um teste de dureza do tipo IHT [BLANDO 2005].....	33
Figura 9: A amostra é submetida a uma carga através do indentador [BLANDO 2005]. ....	34
Figura 10: Representação esquemática de um processo de corrosão de dois metais em um meio líquido. O metal A é o ânodo, o metal B é o cátodo e a solução é o eletrólito.....	37

Figura 11: Esquema da reação anódica de dissolução de ferro e a reação catódica de evolução do hidrogênio. ....	38
Figura 12: A variação da energia livre $\Delta G$ de uma reação. ....	42
Figura 13: Diagrama Pourbaix - ferro. ....	43
Figura 14: Curva da densidade de corrente de corrosão de dissolução de ferro em ácido acético em função do potencial aplicado. ....	44
Figura 15: Onda triangular gerada pelo potenciostato comumente usado em medidas de voltametria cíclica. ....	45
Figura 16: Célula eletrolítica para medida de corrosão. R é o eletrodo de referência, T é o eletrodo de trabalho (amostra) e C é um contador de platina. V representa um medidor de tensão e A um medidor de corrente. ....	46
Figura 17: Esquema da corrosão generalizada. ....	46
Figura 18: Esquema da corrosão Galvânica. ....	47
Figura 19: Corrosão por poço: aço ABNT 10B22. ....	48
Figura 20: Corrosão intergranular do aço 316 L com aumento de 1250 x. ....	49
Figura 21: Esquema da Corrosão por Fresta. ....	49
Figura 22: Corrosão em um filme fino de TiN sobre aço 1020. ....	51
Figura 23: A solução ácida penetra no poro atingindo o aço iniciando a corrosão. ....	51
Figura 24: Em (a), formação de $H_2$ e íons de ferro, tencionando o filme para fora da superfície do aço. Em (b), Multicamada Ti/TiN, a seta indica região tencionada ao redor do defeito. ....	52
Figura 25: Em (a), resultado da pressão exercida entre o filme e o substrato. Em (b), o círculo vermelho destaca a evolução da corrosão em uma multicamada Ti/TiN, as setas indicam a mesma região com um maior aumento. ....	53
Figura 26: Em (a), desprendimento total do revestimento e a exposição do aço à solução ácida. Em (b), Multicamada Ti/TiN, desprendimento total do revestimento. ....	54
Figura 27: Desenho demonstrando o princípio de funcionamento da técnica de RBS. É possível identificar o alvo (material a ser analisado), fonte de íons e o detector. ....	56
Figura 28: Em (a) um alvo fino onde a partícula o atravessa com pouca perda de energia. Em (b) um alvo espesso, mostrando que as partículas perdem energia e são desviadas na ida e na volta. ....	57

Figura 29: Espectro de RBS usando partículas alfa incidido com energia de 1,5 MeV sobre uma multicamada TiN/Ti depositado por sputering sobre um substrato de silício. .....	60
Figura 30: Representação esquemática do fenômeno de difração de uma onda em uma rede atômica.....	61
Figura 31: Porta-amostra para polimento e padrão de amostras aço ABNT 1020. ....	64
Figura 32: Suportes de amostra para o ensaio de corrosão. ....	64
Figura 33: Equipamento de vácuo utilizado. Em 1, câmara de deposição de filmes finos, em 2, QMG - analisador de gás residual, em 3, câmara diferencial de vácuo, em 4, magnetrons, em 5, girador do porta amostra, em 6, visor das amostras, em 7 , 8 e 9, válvulas gaveta.....	66
Figura 34: Posicionamento dos substratos no porta-amostra. ....	67
Figura 35: Famílias de proporções das multicamadas. ....	69
Figura 36: Laboratório de corrosão – GEPSI. ....	72
Figura 37: Equipamento de corrosão 362– <i>Scanning Potentiostat</i> .....	73
Figura 38: Equipamento de corrosão AUTOLAB Modelo PGSTAT 302.....	74
Figura 39: Célula de corrosão, eletrodo de platina e calomelano.....	74
Figura 40: Gráfico mostrando o comportamento do aço ABNT 1020 ao longo dos cinco primeiros ciclos de corrosão.....	76
Figura 41: Superfície da amostra de aço após corrosão.....	76
Figura 42: Gráfico apresentando os cinco primeiros ciclos de corrosão do aço 10B22. .....	77
Figura 43: Corrosão: Aço 10B22 depois de ser corroído. ....	78
Figura 44: Espectros de XRD de TiN depositados com e sem aplicação de <i>Bias</i> para a razão Ar/N <sub>2</sub> = 11.....	79
Figura 45: Espectros de RBS dos filmes de TiN, onde (a) corresponde a amostra R11(+), (b) a R11 e (c) a R11(-). ....	80
Figura 46: Análises dos 30 primeiros ciclos de voltametria cíclica das amostras de Aço ABNT 1020 com revestimentos de TiN. (■) Referem-se a razão Ar/N <sub>2</sub> = 11, (○) razão Ar/N <sub>2</sub> = 12 e (×) razão Ar/N <sub>2</sub> = 13. (a), (b) e (c) são revestimentos de TiN com Bias de 0 V. (d), (e) e (f) aplicação de Bias de + 100 V enquanto que, (g), (h) e (i) correspondem a aplicação de Bias de – 100 V. ....	81

Figura 47:Espectro de RBS: Ti monolítico. Em verde substrato de aço 1020 e em vermelho o mesmo revestimento sobre silício.....	83
Figura 48: Espectro de difração de raios X da amostra Ti monolítico. ....	84
Figura 49: Curva do ensaio de corrosão por voltametria cíclica da amostra Ti monolítico.....	84
Figura 50: Espectros de XRR mostrando a periodicidade de todas amostras com $\Lambda$ menores. ....	86
Figura 51: Dados experimentais de RBS e simulação para a amostra T 25 (6).....	87
Figura 52 Dados experimentais de RBS e simulação para a amostra T 50 (6).....	88
Figura 53: Dados experimentais de RBS e simulação para a amostra T 50 (5).....	89
Figura 54: Comportamento dos valores de dureza medidos por IHT em função de $\Lambda$ para todas amostras de Ti/TiN produzidas neste trabalho. O maior valor de dureza correspondeu a aproximadamente 61,2 GPa .....	91
Figura 55: Comportamento dos valores de modulo de elasticidade medidos por IHT em função de $\Lambda$ para todas amostras de Ti/TiN produzidas neste trabalho. ....	92
Figura 56: Comportamento dos valores da razão H/E em função de $\Lambda$ para todas proporções de Ti/TiN produzidas neste trabalho.....	93
Figura 57: Comportamento dos valores de $I_{crit}$ medidos por voltametria cíclica em função de $\Lambda$ de todas amostras da família T25. ....	94
Figura 58: Comportamento dos valores de $I_{crit}$ medidos por voltametria cíclica em função de $\Lambda$ de todas amostras da família T50. ....	95
Figura 59: Comportamento dos valores de $I_{crit}$ medidos por voltametria cíclica em função de $\Lambda$ de todas amostras da família T75. ....	95
Figura 60: Comportamento da dureza e da $I_{crit}$ de algumas amostras das famílias T 25, T 50 e T 75. ....	96
Figura 61: Micrografia em modo SE, com aumento de 20 x, mostrando a visão geral da superfície da amostra T 25(6) . ....	97
Figura 62: Em (a), micrografia obtida no modo SE, medindo o diâmetro médio do defeito de corrosão, em (b) micrografia em modo BSE, em tom claro aço e em tom escuro revestimento. ....	98

Figura 63: Micrografia feita em modo BSE, em (a), revestimento intacto, em (b), delaminação de algumas camadas do revestimento, e em (c), remoção total do revestimento.....	98
Figura 64: Micrografia feita com MEV, mostrando a impressão da corrosão permitida pelo revestimento.....	99
Figura 65: Impressão da corrosão deixada pelo revestimento; ângulos retos. ....	100
Figura 66: Visão geral da superfície da amostra T 75(6), após corrosão.....	101
Figura 67: Em (a), micrografia em modo SE medindo o diâmetro médio do defeito de corrosão, em (b), micrografia em modo BSE, em tom claro aço e em tom escuro revestimento.....	101
Figura 68: Borda da amostra T 75(6), as setas indicam as cavidades causadas pelas colunas dos revestimentos.....	102
Figura 69: Visão geral da superfície da amostra T 50(2), após corrosão.....	102
Figura 70: Micrografia em modo SE medindo o diâmetro médio do defeito de corrosão.....	103
Figura 71: Amostra T 50(2), micrografias mostrando o modo de fratura deste revestimento após a corrosão. ....	103
Figura 72: EDS nas três regiões de fratura.....	104
Figura 73: Visão geral da superfície da amostra T 75(2), após corrosão.....	104

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Normalização entre testes de microdureza segundo norma ISO 14577-1.35	
Tabela 2: Potenciais padrão.....	39
Tabela 3 Projeto das famílias de proporções das multicamadas. ....	69
Tabela 4: Parâmetros usados na deposição das multicamadas. ....	70
Tabela 5: Definição das amostras de TiN de acordo com a tensão de <i>bias</i> aplicada, razão $P_{Ar} / P_{N_2}$ , razão N / Ti e espessura <i>total</i> .....	79
Tabela 6: Valores de dureza e de densidade de corrente de dissolução de ferro para os filmes de Ti e TiN usados para compor as multicamadas Ti/TiN.....	85
Tabela 7: Amostras de Ti/TiN de acordo com o valor de $\Lambda$ para cada amostra e o resultado obtido de $t_{m\u00e9dio}$ e $t_{m\u00e9dio}$ para TiN e Ti. ....	90

## 1 INTRODUÇÃO

A busca e o desenvolvimento de materiais que possuem propriedades superiores como valores de dureza elevada, resistência a altas temperaturas e a ataques químicos, acompanha a comunidade científica há várias décadas [MARCONDES 2003, HÜBLER 2001]. Com o passar dos tempos algumas ligas de alumínio e os aços compostos por ligas metálicas passaram a dominar os estudos dos materiais duros e resistentes à temperaturas elevadas. Porém, um dos problemas que se enfrentava com a descoberta de um material que possuía essas propriedades, era sua usinabilidade. Assim, para cada novo material descoberto necessitava-se de um outro mais resistente para fazer a ferramenta que iria moldar o primeiro [HÜBLER 1994].

Uma das soluções encontradas foi o aprimoramento da superfície do material após a usinagem. Tratamentos térmicos variando a temperatura e o tempo de resfriamento são utilizados para as transformações de fase do material, geralmente mudando também a sua microestrutura e, conseqüentemente, suas propriedades mecânicas [CALLISTER 1997]. Porém, na busca de revestimentos com características cerâmicas, resistência mecânica e elevado ponto de fusão, desenvolveram-se outros tratamentos de superfícies, destacando-se: a implantação iônica; a nitretação e carbetação em meio líquido ou gasoso e a deposição de filmes finos pelas técnicas de *deposição química de vapor (CVD)* e deposição física de vapor (*PVD*). Entre as técnicas de PVD o *magnetron sputtering* possibilita a deposição de metais, nitretos, óxidos e carbeto sobre qualquer superfície sólida, levando a resultados satisfatórios dependendo do controle dos parâmetros de deposição empregados, [HÜBLER 1994].

O tratamento de superfícies através da deposição de filmes finos tem recebido cada vez mais importância em aplicações industriais. Por exemplo, revestimentos cerâmicos ultra-duros são usados para proteger brocas e ferramentas de corte usadas para usinagem em tornos mecânicos, aumentando a vida útil das ferramentas e a qualidade do acabamento dessas peças [Li 2001].

O sucesso do nitreto de titânio (TiN) como camada protetora de aços em situações com características tribocorrosivas, pode ser atribuída as propriedades que este possui, tais como: alta dureza, resistência a corrosão e ao desgaste mecânico, boa adesão à maioria dos substratos de aço, ter características cerâmicas, alta condutibilidade elétrica, ser quimicamente estável, [HÜBLER\* 2001], além de ter uma alta razão entre as propriedades de dureza e módulo de elasticidade (H/E), estabelecendo ótimo comportamento quanto ao desgaste mecânico [HÜBLER 2001].

Contudo, proteção ao desgaste mecânico e contra corrosão aquosa só é obtido quando a camada protetora for completamente destituída de imperfeições, [ANDRADE ET ALL 2005]. O ataque corrosivo se propaga em defeitos associados à micro-fratura, poros, contorno de grãos e à comum estrutura colunar encontrada em filmes finos monolíticos de TiN depositados por PVD [BEMPORAD 2006].

Estudos recentes mostraram que uma possível solução para diminuir a estrutura colunar dos revestimentos depositados por esta técnica, evitando assim o contato do meio com o substrato e a corrosão do mesmo, é a produção de revestimentos tipo multicamadas [LI 2005 e HÜBLER 2001]. Além de promover uma barreira para um meio agressivo, estes estudos revelaram que filmes finos nanoestruturados do tipo multicamadas metal / nitreto podem apresentar valores extremamente elevados de dureza em condições específicas, variando de acordo com o seu período de modulação  $\Lambda$  [BLANDO 2005]. Contudo, há uma competição entre essas propriedades no que se diz respeito à espessura individual destas camadas. Revestimentos tipo multicamadas com modulação grande e com poucas interfaces, ainda possuem colunas responsáveis pelo contato do meio agressivo com o substrato, e possuem relativa baixa dureza. Entretanto, multicamadas com modulação da ordem de poucos nanômetros possuem alta dureza. Estudos mostram que devido ao stress, os revestimentos possuem um baixo desempenho contra corrosão, pois

podem fraturar em locais específicos desencadeando o processo de corrosão. A investigação de multicamadas é o caminho para melhorar as propriedades mecânicas e corrosivas, além da estrutura colunar apresentada pelos revestimentos. Algumas características específicas como a tensão interna entre as camadas pode trazer complicações na abrasão dos filmes e, logo, na resistência à corrosão. Entretanto, poucos estudos mostram o comportamento tribocorrosivo de multicamadas variando-se a proporção entre as camadas individuais da multicamada.

O objetivo deste trabalho é a produção de multicamadas de Ti/TiN, através da técnica de *magnetron sputtering*, com diversos comprimentos de modulação, e diferentes proporções de TiN para cada modulação. As propriedades corrosivas e mecânicas das diversas multicamadas depositadas serão usadas para avaliar o desempenho dos revestimentos.

A periodicidade e a composição estrutural das multicamadas foram analisadas usando a técnica de espectrometria de retroespalhamento de Rutherford (RBS) e técnica de difração de raios X (XRD), e a periodicidade das multicamadas com  $\Delta$  menores foram analisadas através da técnica de refletividade de raios X (XRR). As análises frente à dureza e ao módulo de elasticidade dos revestimentos foram realizadas através de testes instrumentados de dureza (IHT) e os ensaios de corrosão foram feitos através da técnica de voltametria cíclica. As alterações superficiais dos substratos revestidos foram avaliados por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Este trabalho foi desenvolvido no Grupo de Estudos de Propriedades de Superfícies e Interfaces (GEPsi) que está localizado no Centro de Pesquisa e Desenvolvimento em Física no Parque Tecnológico da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (TECNO PUC). Tendo Apoio do Centro de Microscopia e Microanálises da PUCRS, do laboratório Implantador de Íons do IF-UFRGS e do Laboratório de Filmes Finos do IF-UFRGS.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Nesta seção serão apresentados os fundamentos necessários para o entendimento dos conteúdos tratados nesta dissertação. Serão abordados os seguintes temas: Revestimentos Protetores – Filmes Finos; Super-Rede de Dureza; Corrosão Aquosa; Espectrometria de Retroespalhamento de Rutherford (RBS) e Difração de raios X (XRD) Reflectometria de raios X (XRR).

### 2.1 Revestimentos Protetores

#### 2.1.1 Filmes Finos

Um filme fino é uma película delgada de um determinado material, geralmente produzida a base de um metal de transição, depositada sobre um substrato (amostra), podendo atingir até a espessura de alguns micrometros.

A Figura 1 mostra uma micrografia feita através de um microscópio eletrônico de varredura MEV no modo elétrons secundários (SE), de um filme fino de TiN sobre Si, medindo 4,43 micrometros, depositado pela técnica de *magnetron sputtering*. É possível visualizar uma tendência ao crescimento colunar típico de revestimentos metálicos depositados por esta técnica como referido anteriormente.

O uso de filmes finos vem sendo estudado a longa data e sua aplicação abrange desde aplicações simples até às mais complexas, como por exemplo: efeitos decorativos, indústria alimentícia, industria metal–mecânica e em ramos mais

específicos como no desenvolvimento de nanoestruturas para aplicações tribocorrosivas.

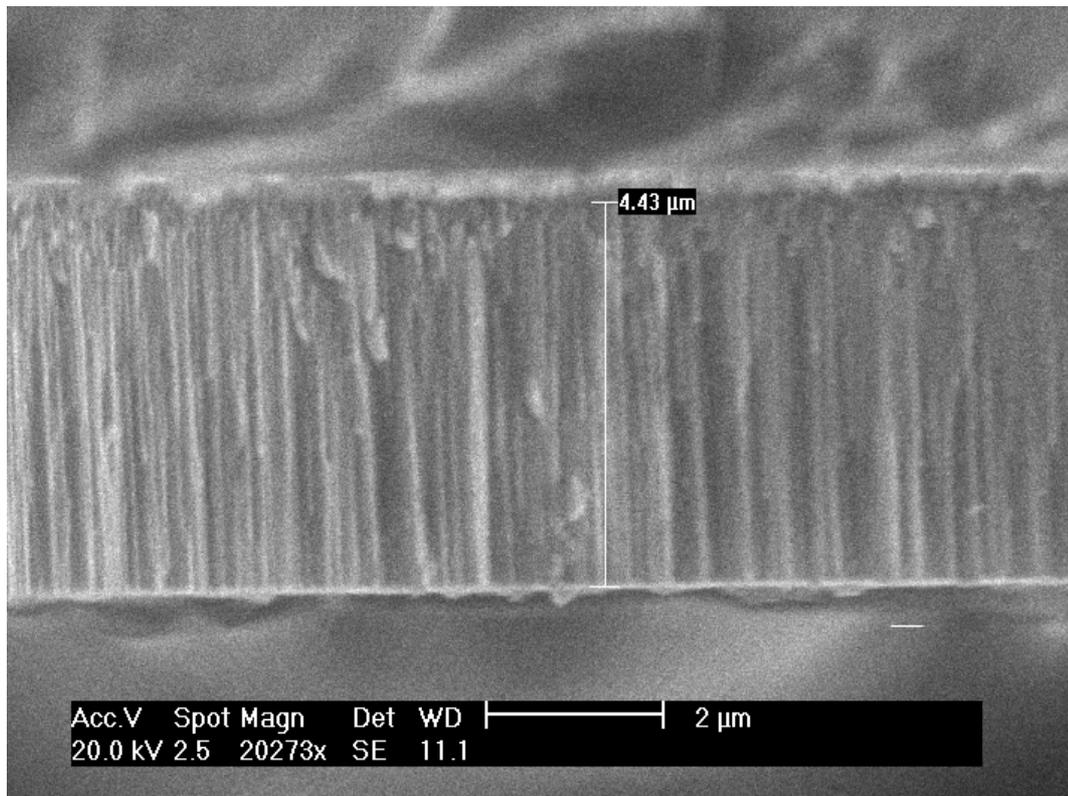


Figura 1: Filme fino de TiN medindo 4,41 micrometros.

A aplicação de filmes finos nesta área tem apresentado considerável crescimento devido às suas propriedades superiores, tais como: alta estabilidade térmica; alta dureza e alta resistência à abrasão e ao desgaste mecânico e corrosivo [FREUND & SURESH 2003, BLANDO 2001 e HÜBLER 1994].

Os esforços para aumentar o patamar tecnológico atual e a busca incessante por materiais com propriedades ainda melhores, levaram ao desenvolvimento de revestimentos específicos voltados para suprir a demanda de determinadas aplicações que exigem alto desempenho. Assim, foram desenvolvidos revestimentos diferenciados, destacando-se entre eles, filmes tipo multicamada. Uma descrição mais detalhada sobre filmes finos, abrangendo técnicas de deposição, aplicações e limitações pode ser encontrada nas referências [BLANDO 2005, TENTARDINI 2000, HÜBLER 1994].

## 2.1.2 Deposição de Filmes Finos

Os processos de deposição por vapor podem ser divididos em dois tipos: Deposição Física de Vapor – *PVD* (*Physical Vapor Deposition*) e Deposição Química de vapor – *CVD* (*Chemical Vapor Deposition*). Os processos de *PVD* são resumidos à deposição de um material, inicialmente na fase sólida, obtido por meio de evaporação e subsequente condensação sobre um substrato para formação de um filme. Já os processos associadas à *CVD* são geralmente definidos como a deposição de um material, inicialmente na fase de vapor, sendo este material resultado de numerosas reações químicas. A seguir serão descritos conceitos da técnica de deposição a vapor utilizada neste trabalho: *Magnetron Sputtering*

### *Magnetron Sputtering*

O processo de deposição de filmes finos por *Sputtering* foi descoberto a mais de 150 anos por W. R. Grove. Ao estudar tubos de luz fluorescente ele percebeu que o material de um dos eletrodos se depositava nas paredes de vidro dos tubos.

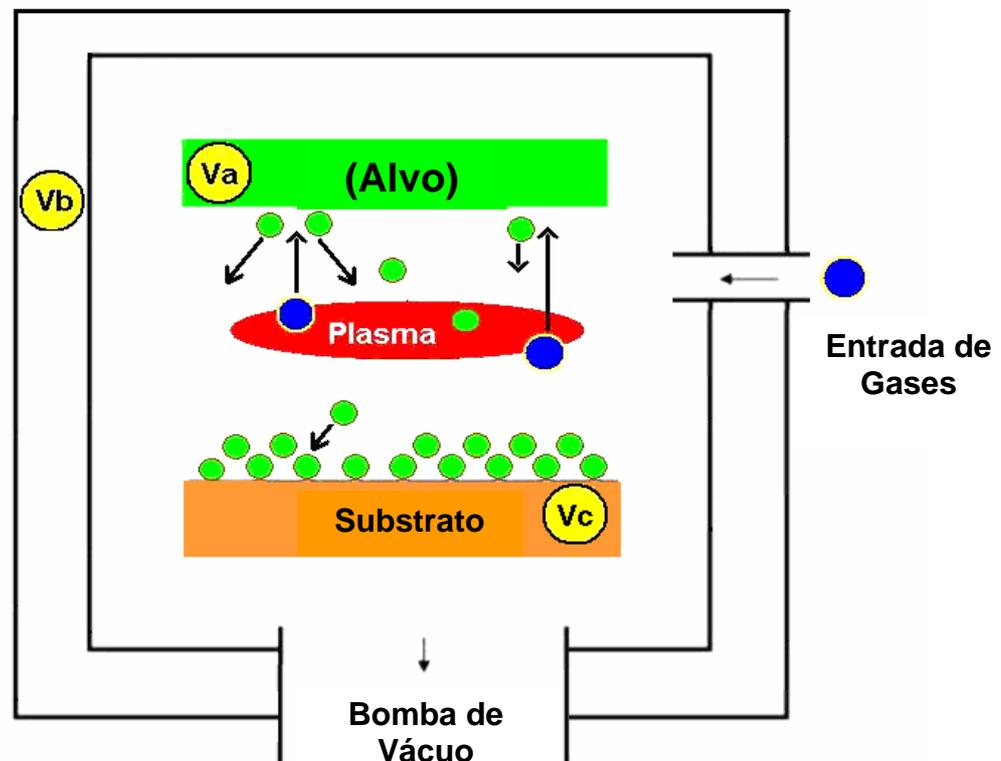


Figura 2: Esquema dos componentes de um sistema de *Sputtering*.

A técnica de *Sputtering* esta baseada na transferência de momento entre um gás, geralmente pesado e inerte (Ar), e um alvo (material a ser depositado). O gás é acelerado em direção ao alvo através de um campo elétrico, como mostra a Figura 2 entre (Va) e (Vb). Ao colidir com a superfície os íons de gás podem gerar a ejeção dos átomos do alvo, em escala atômica ou molecular, devido à energia relacionada à colisão das partículas com a superfície do material, [HÜBLER 1994]. A Figura 3 mostra os prováveis efeitos que um íon energético pode causar ao bombardear a superfície do alvo. O íon pode ser refletido, implantado, gerar elétrons secundários responsáveis pelo plasma, e por fim ejetar os átomos do alvo sob a forma de vapor.

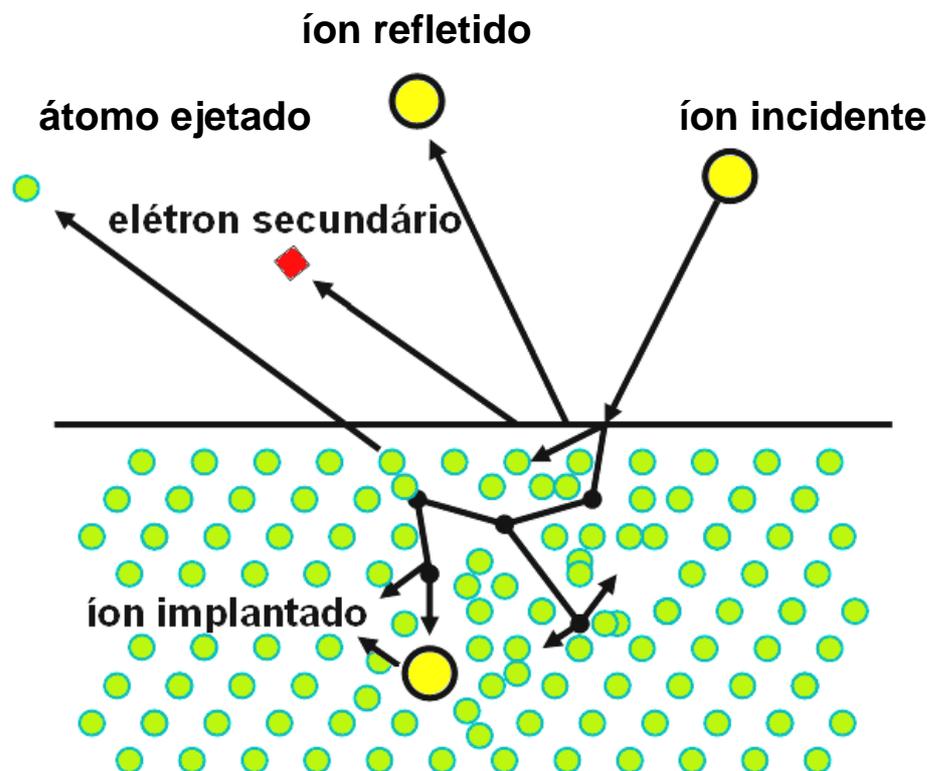


Figura 3: Cascata de colisões e possíveis efeitos quando um íon energético incide sobre a superfície de um alvo.

Estando no estado de vapor o material do alvo é exposto a um substrato o qual tende a solidificar sobre sua superfície. Durante a condensação do material ejetado do alvo, os átomos absorvidos pela superfície possuem uma alta mobilidade, determinada pela energia cinética e o tipo de interação entre os átomos que foram absorvidos e à superfície. Em decorrência de uma forte interação superfície-átomo ocorrerá uma alta densidade ao núcleo e uma fraca interação irá resultar em um

núcleo espaçado. Outras informações sobre crescimento de filmes finos podem ser encontradas na referência [TEIXEIRA 1989].

O processo de sputtering é físico enquadrado como técnica assistida por plasma. No processo de *sputtering* os íons energéticos que irão bombardear o alvo são gerados pelo plasma. Deste saem, os íons positivos (Ar) atraídos pelo potencial negativos do alvo. Os átomos ejetados que possuem momento linear suficiente viajam em direção ao substrato onde serão depositados. No processo de deposição de *magnetron sputtering*, campos magnéticos são colocados no alvo para haver uma maior densidade de elétrons em sua proximidade. As condições de deposição para um equipamento de sputtering assistido por plasma são: pressão entre 1 Pa e  $10^{-2}$  Pa, diferença de potencial da ordem de 4000 V para *sputtering* simples e de 500 V para *magnetron sputtering*, [HÜBLER 1994].

A utilização da tensão de *Bias* permite modificar alguns parâmetros de deposição como taxa de deposição, esta por sua vez pode possibilita alterar algumas propriedades físicas dos filmes, como por exemplo, estrutura cristalina, [TENTARDINI 2001]. Tensão de bias consiste em polarizar o substrato, Figura 2 (Vc), com um potencial positivo ou negativo em relação à câmara de deposição, este fato irá aproximar ou afastar o plasma do substrato.

Maiores definições quanto a esta técnica de deposição podem ser encontradas nas referências [HÜBLER 1994, TENTADINI 2000 e FEIL 2006].

### 2.1.3 Filmes Finos Tipo multicamadas

Multicamadas são revestimentos tipo filme fino estruturados a partir da deposição seqüencial de dois ou mais materiais com características diferentes podendo ser de origem de fontes independentes ou não. A Figura 4 apresenta esquematicamente um revestimento com uma estrutura do tipo multicamada, o par das camadas formadas pelos materiais A e B forma o período da bicamada ou comprimento de modulação  $\Lambda$ . Desta forma, é possível dizer que:

$$\Lambda = t_A + t_B \quad (1)$$

onde  $t_A$  e  $t_B$  correspondem a espessura que compõe as camadas dos revestimentos referentes aos materiais A e B, respectivamente.

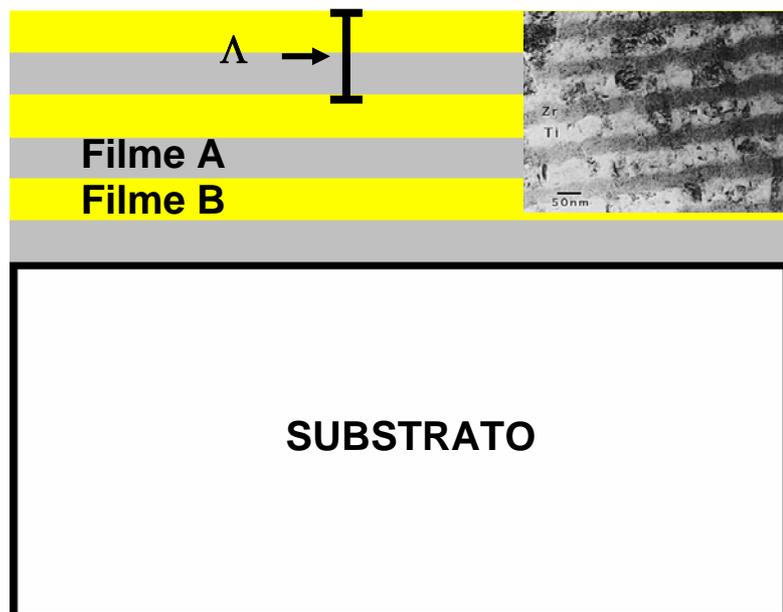


Figura 4: Estrutura típica de um revestimento do tipo multicamada: A e B são materiais diferentes, no detalhe uma micrografia seção transversal de uma multicamada Ti/Zr feita por um microscópio eletrônico de transmissão [Tepper. T 1998].

Através do estudo dos revestimentos do tipo multicamadas foram encontrados materiais que possuíam propriedades diferenciadas, as *super-redes*, que podem ser definidas como revestimentos do tipo multicamada formados por filmes extremamente finos, da ordem de poucos nanômetros, e que apresentam propriedades superiores diferenciadas daquelas comumente encontradas nos materiais que as formam, tanto individualmente, quanto combinados [MUSIL 2000, YASHAR 1999, BLANDO 2005].

## 2.2 Super Redes de Dureza

Dentre as inúmeras propriedades dos materiais, a dureza possui um papel fundamental na escolha de um determinado material. Nesta seção serão apresentadas algumas teorias utilizadas para interpretação dos resultados encontrados em revestimentos tipo multicamadas classificados como super redes de dureza, seguido pelos testes instrumentados de dureza utilizados para medir os filmes finos deste trabalho.

## 2.2.1 Aspectos teóricos

Os revestimentos tipo super-redes de dureza são aqueles que apresentam valores extremamente elevados de dureza, maiores que 50 GPa. Este efeito geralmente é encontrado quando o arranjo seqüencial  $\Lambda$  é extremamente pequeno, da ordem de poucos nanômetros, sendo estas mais indicadas para aplicações tribológicas [KIM et alli 2005, VEPREK et alli 2005, BLANDO 2005].

Para que um revestimento possa ser considerado uma super-rede de dureza é necessário que apresente características específicas, tais como:

- Estrutura metaestável;
- Espessuras das bicamadas da ordem de poucos nanômetros;
- Formação de uma estrutura periódica;
- Propriedades mecânicas diferenciadas: valores de dureza acima de 50 GPa;
- Materiais que a constituem devem ser diferentes e imiscíveis;
- Espessuras das camadas de cada material devem ser estritamente constantes;
- Não pode haver interdifusão entre as camadas;

Comportamento como cristal único: cada monocamada deve ter um número de planos atômicos inteiros e espaço interatômico e simetria da rede de ambos materiais muito próximos.

Originalmente, estes materiais foram propostos por Koehler, na tentativa de criar um novo sólido [KOEHLER 1970]. Atualmente, super-redes de dureza são constituídas por heteroestruturas policristalinas formadas principalmente por nitretos de metais de transição de elevada dureza (TiN, VN, ZrN, NbN, entre outros), metais em geral ou materiais amorfos ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{CN}_x$ ) [VEPREK et alli 2005]. Diversos trabalhos apontam para revestimentos como TiN/BN, TiN/TiB<sub>2</sub>, TiN/NbN, entre outros, apresentando valores de dureza que excedem 40 GPa e, em alguns casos, chegam

até a 105 GPa. Óxidos também estão sendo aplicados visando alcançar uma maior estabilidade térmica para estes materiais.

Ainda assim, as super-redes de dureza podem ser classificadas de acordo com a sua estrutura, podendo ser isoestruturadas e não-isoestruturadas. Super-redes de dureza isoestruturadas possuem a mesma estrutura atômica e, desta forma, torna-se possível o movimento de discordâncias entre as interfaces das camadas que formam o revestimento. A grande maioria dos trabalhos realizados até o momento com este tipo de multicamada envolve principalmente nitretos de metais de transição, tais como TiN, VN, NbN, entre outros. Já super-redes não-isoestruturadas possuem diferentes estruturas cristalinas, não formando uma interface coerente entre as camadas. Neste caso, uma das camadas pode cristalizar em uma estrutura metaestável e então formar uma interface coerente com a camada do outro material formador da super-rede [YASHAR 1999, BLANDO 2005].

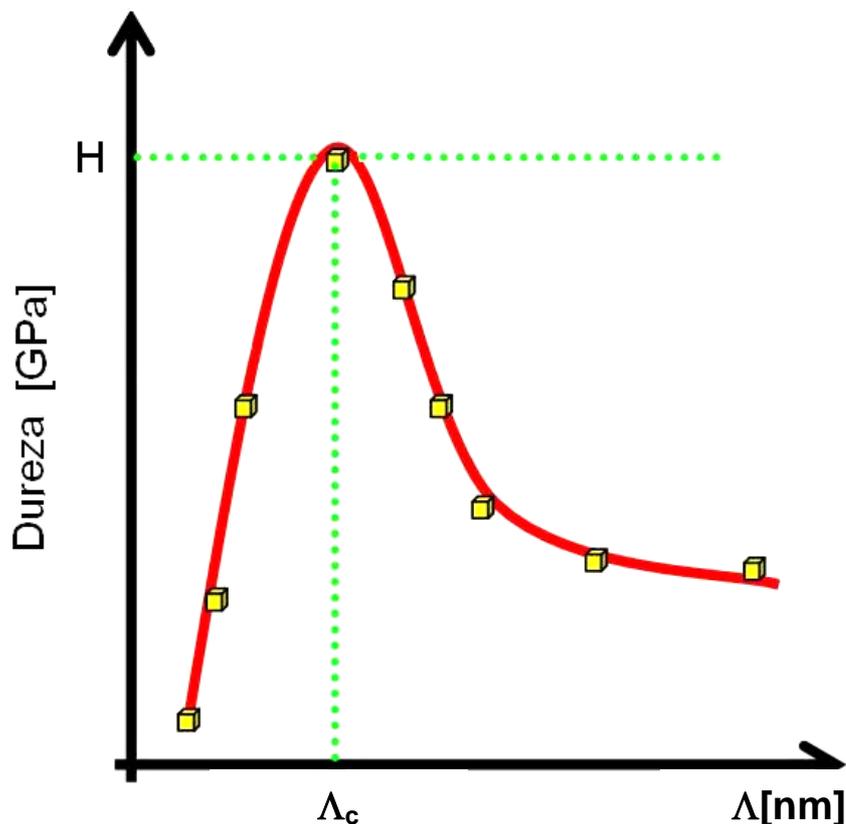


Figura 5: Representação esquemática do comportamento de dureza  $H$  em função do período de modulação  $\Lambda$  tipicamente encontrado para determinadas multicamadas. Geralmente, em um valor de  $\Lambda_c$  verifica-se um valor máximo de dureza [BLANDO 2005].

Este fato deve-se a grande possibilidade de combinações entre materiais, proporcionando não só altos valores de dureza bem como outras importantes propriedades, tais como, estabilidade química, tenacidade, resistência à oxidação, baixa condutividade térmica, possível biocompatibilidade, entre outras. A mais notável propriedade de materiais do tipo super-rede é o fato de o valor da sua dureza exceder significativamente os valores obtidos pela lei das misturas, que indica o valor teórico de dureza atingido pela combinação de dois materiais. O comportamento tipicamente encontrado para a dureza de uma super-rede em relação ao período de modulação do revestimento é apresentado como na Figura 5.

Entretanto, estes fatos verificados basicamente pela experimentação na deposição de multicamadas e na avaliação das propriedades mecânicas de filmes finos por técnicas instrumentadas de penetração, ainda não estão devidamente esclarecidos. Muitos pesquisadores buscam compreender as razões pelas quais um determinado revestimento do tipo multicamada sofre um significativo efeito de endurecimento [YASHAR 1999]. Diversas teorias foram desenvolvidas a fim de explicar este comportamento para multicamadas nanoestruturadas que apresentam alta dureza. Melhores esclarecimentos podem ser encontrados em [BLANDO 2005].

#### *Testes de dureza por penetração*

Com o passar dos anos a comunidade científica sistematizou inúmeros procedimentos para que se pudesse quantificar a dureza dos materiais. Neste momento encontrou-se uma grande dificuldade para medir, utilizando um mesmo procedimento, pois diferentes técnicas geravam diferentes respostas mecânicas, impossibilitando uma comparação entre eles. Entre as técnicas de medida de dureza, a utilizada em filmes finos reside no método de indentação, principalmente em testes instrumentados de dureza. Outros métodos são melhores esclarecidos nas referências [CALLISTER 1997, BLANDO 2005].

O teste de indentação é uma técnica quantitativa de medida de dureza e consiste em forçar um pequeno indentador contra a superfície de um material a ser testado. A Figura 6 mostra esquematicamente como o teste é realizado.

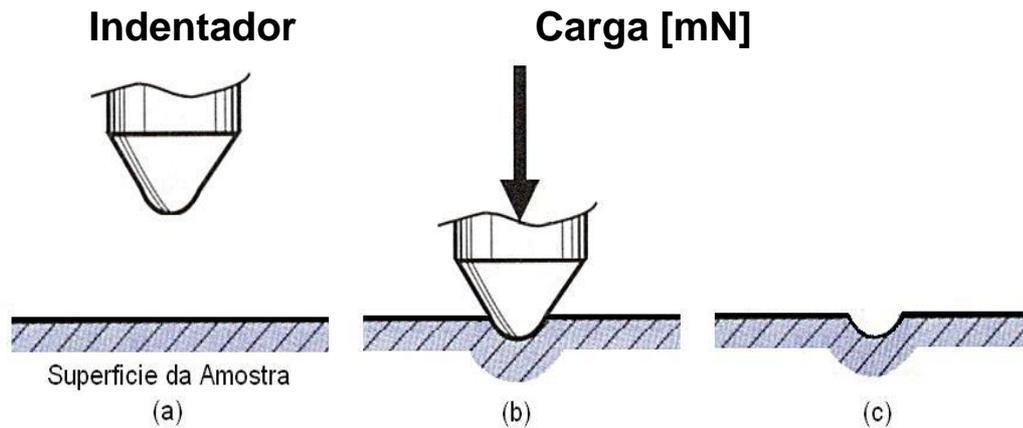


Figura 6: (a) Indentador preparado para penetrar a amostra; (b) Indentador deformando a amostra através da aplicação de uma carga e (c) a amostra penetrada.

Um indentador consiste em uma extremidade que pode ser constituída de vários materiais e que pode possuir as mais variadas formas geométricas. Os penetradores podem ser cônicos, esféricos e até apresentarem geometrias mais complexas como, por exemplo, piramidais.

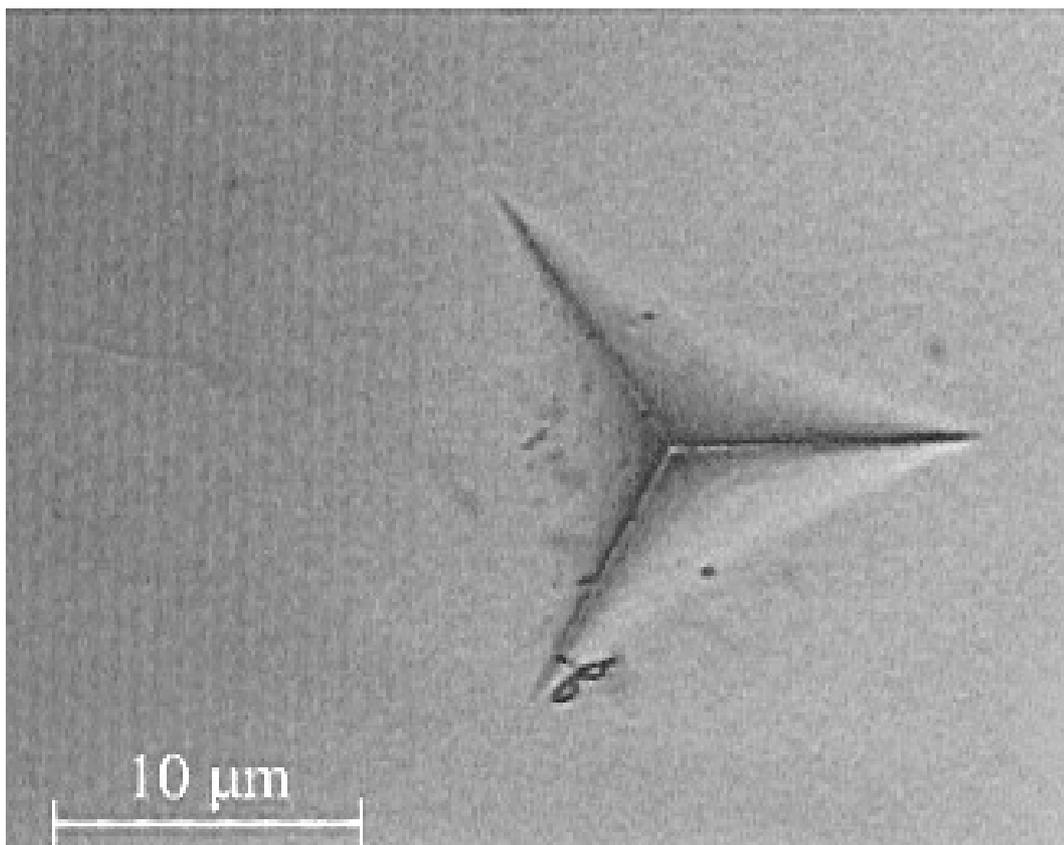


Figura 7: Indentação causada em um material por um indentador Berkovich.

Primeiramente, os testes utilizavam grandes indentadores feitos de aço. Posteriormente, o tamanho dos indentadores diminuiu e aços endurecidos passaram

a ser usados. Materiais como alguns tipos de carbeto e pontas de diamante são atualmente utilizados como indentadores. Uma indentação é a impressão deixada no material, conforme retrata a Figura 7.

Neste teste, a carga é aplicada diretamente no material usando um indentador com geometria conhecida e, depois de determinado tempo, retirado. A impressão é então avaliada usando microscópios e, de acordo com a geometria do indentador, um número de dureza é associado ao material medido. Em alguns testes a medida é realizada durante a carga fazendo uso de relógios comparadores. Assim, cada deslocamento provocado no material, isto é, deformação gerada, corresponde a uma unidade de dureza [BLANDO 2001].

Testes convencionais de dureza ainda são muito usados para medir materiais em volume. Os métodos de dureza mais conhecidos e aplicados atualmente são o teste Rockwell, Brinell, Vickers e Knoop. Maiores informações quanto a estas técnicas podem ser encontradas na referência [CALLISTER 1997].

#### *Testes instrumentados de dureza (IHT)*

Testes dinâmicos, recentemente definidos como Testes Instrumentados de Dureza (*Instrumented Hardness Tests - IHT*) [ISO 14577 2002], são os testes de indentação mais utilizados atualmente para avaliação do comportamento elasto – plástico da superfície de materiais em volume e de revestimentos tipo filmes finos. O uso de controle computadorizado associado a sensores de deslocamento torna o teste dinâmico capaz de obter resultados instantâneos da dureza do material. A diferença entre o teste IHT e os testes convencionais de indentação está essencialmente relacionada ao modo de aplicação da força e a forma de calcular a dureza do material testado [BLANDO 2005]. Em um IHT a medida de dureza ocorre mediante a um ciclo de aplicação de carga que se divide em carga e descarga (carregamento e descarregamento). O teste começa após determinar-se o valor de carga. Inicialmente, o indentador entra em contato com a amostra com um valor de carga mínimo. Logo após o contato, a carga vai sofrendo incrementos que comumente variam de acordo com o número de passos e/ou com o tempo. O ciclo de carregamento é finalizado ao alcançar o valor de carga fixado, dando início ao ciclo de descarregamento. Nesta parte do ciclo, o indentador começa a diminuir o contato com

o material, sofrendo decrementos e alcançando o valor de carga mínima. O teste é então finalizado, retirando-se completamente o indentador da amostra. O comportamento do material frente ao ciclo de aplicação de carga é registrado de acordo com o gráfico representado na Figura 8.

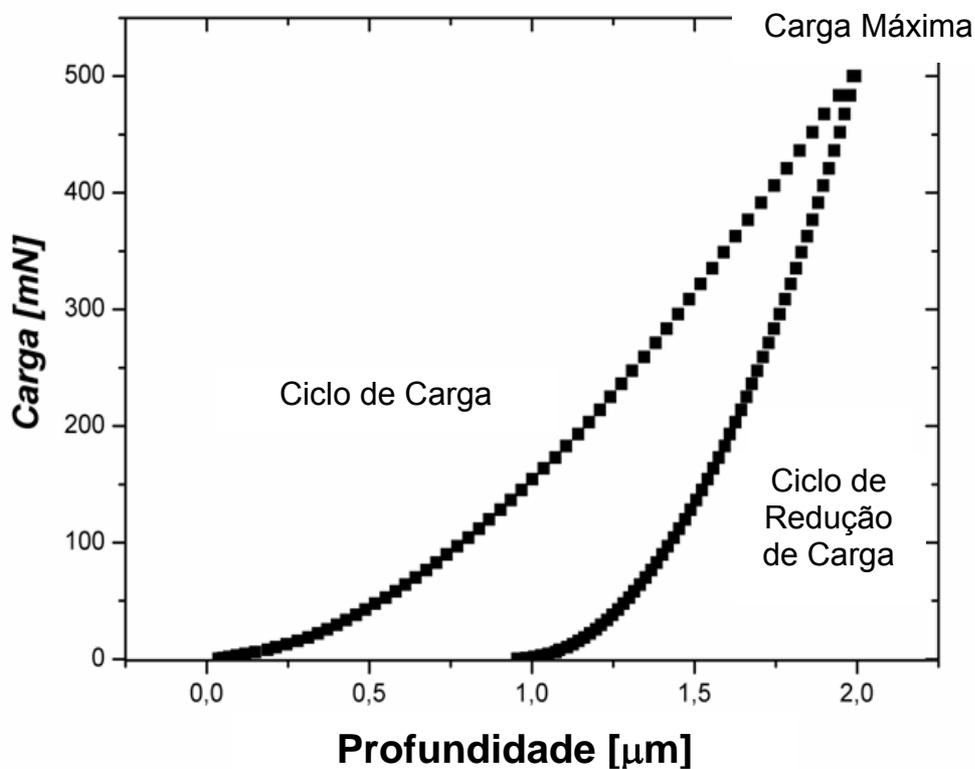


Figura 8: Gráfico correspondente à aplicação de um completo ciclo carga – descarga em um teste de dureza do tipo IHT [BLANDO 2005].

O valor de dureza pode ser estimado continuamente durante o ciclo de carga através de sensores que verificam a profundidade de indentação e a carga aplicada a cada instante. Assim, baseado na geometria conhecida do indentador e nos valores de profundidade e carga, estima-se então a penetração causada no material e, conseqüentemente, o seu valor de dureza instantâneo. A medida óptica da indentação pode ser dispensada evitando problemas de erros de avaliação.

Filmes finos normalmente apresentam dificuldades ainda maiores ao se tentar avaliar suas propriedades mecânicas do que materiais em volume. A pequena espessura e a impossibilidade de retirar um filme do substrato em que foi depositado sem destruí-lo dificultam sobremaneira a realização de testes que gerem resultados razoáveis sobre as propriedades de um revestimento [BLANDO 2005]

A Figura 9 retrata um típico teste de indentação executado em um filme depositado sobre um substrato.

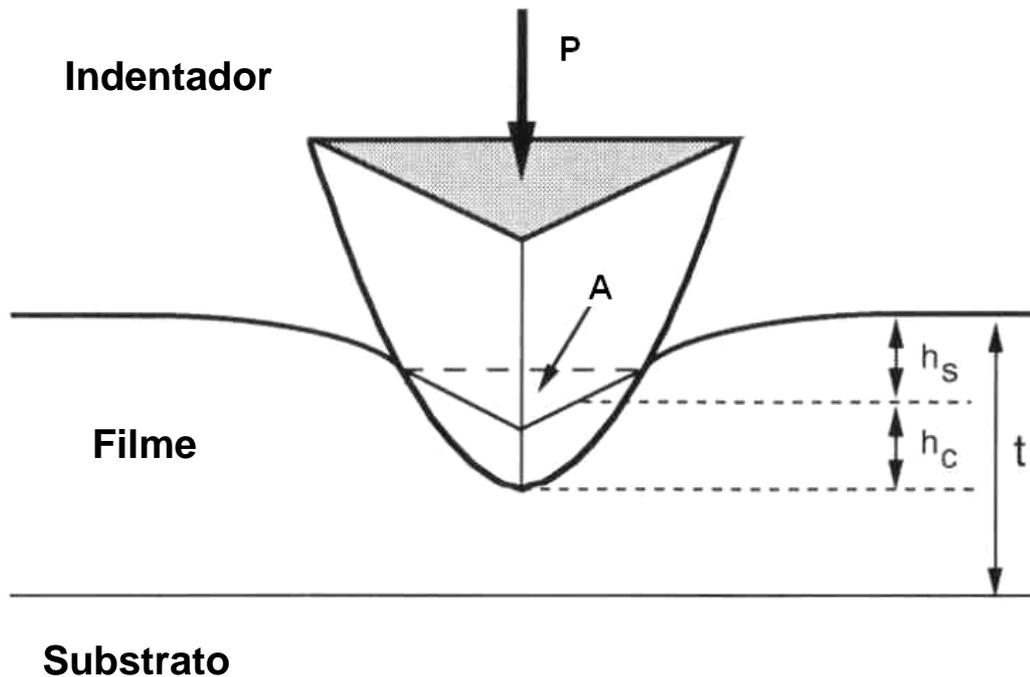


Figura 9: A amostra é submetida a uma carga através do indutor [BLANDO 2005].

O esquema mostra uma carga  $P$  sendo aplicada no indutor, causando uma deformação que corresponde à área  $A$  do indutor no filme com espessura  $t$ . Este esquema também revela o processo físico envolvido neste caso mostrando a profundidade atingida na superfície de contato ( $h_s$ ) e a profundidade de contato atingida na indentação máxima ( $h_c$ ). Deformações superficiais são comuns neste tipo de teste e podem resultar em diversos problemas na medida da dureza de um filme.

Há cerca de duas décadas atrás, testes de indentação de macrodureza eram uma das únicas formas de se obter alguma informação sobre as propriedades mecânicas de um filme, neste caso, a dureza. Contudo, o seu uso para revestimentos não é recomendado. Testes de macrodureza agredem fortemente aos filmes devido à impossibilidade de usar cargas menores, o que dificulta significativamente a avaliação da penetração deixada no material através de um microscópio óptico. A técnica acaba gerando informações imprecisas sobre o material, fortemente influenciadas pelas propriedades do substrato no qual o revestimento está depositado [BLANDO 2001].

Somente com o surgimento de testes dinâmicos de penetração de micro e nanodureza tornou-se possível avaliar uma série de propriedades mecânicas de filmes e superfícies. Sem retirar o filme de seu substrato é possível identificar uma grande variedade de propriedades mecânicas através do uso de um ciclo de carga e descarga com carga de baixa magnitude.

Recentemente, a diferença entre testes dinâmicos de microdureza e nanodureza foi normalizada de acordo com a norma internacional ISO 14577-1 [ISO 14577 2002].

Tabela 1: Normalização entre testes de microdureza segundo norma ISO 14577-1.

Região de Macro dureza	Região de Micro dureza	Região de nano dureza
$2N \leq F \leq 30 \text{ kN}$	$2 \text{ N} > F; h > 0,2 \mu\text{m}$	$h \leq 0,2 \mu\text{m}$

A Tabela 1 apresenta as zonas de macro e microdureza são distinguidas pelas cargas aplicadas em relação à profundidade de penetração atingida. Já a região de nanodureza é somente determinada pelo limite de profundidade de penetração. É importante salientar que na zona de nanodureza a deformação mecânica causada na amostra depende fortemente da geometria real da ponta do penetrador, sendo que as informações obtidas são significativamente influenciadas pela função que determina a área de contato do sistema penetrador – amostra usada pelo equipamento. Assim, a medida real da geometria do indentador e a calibração do equipamento quanto ao controle de carga e profundidade são necessárias para que seja possível alcançar uma reprodutibilidade dos parâmetros mecânicos de cada material com diferentes equipamentos.

## 2.3 Corrosão Aquosa

A constatação do fenômeno da oxidação dos materiais e a necessidade de protegê-los não é um fato novo para a comunidade científica. O termo corrosão pode ser definido como a reação do metal com elementos do seu meio, na qual o metal é

convertido a um estado não metálico [RAMANATHAN 1984]. Com o passar do tempo estudos mostraram diversas características quanto ao comportamento corrosivo da grande variedade dos materiais, constatando-se para cada um deles um tipo de corrosão. Percebeu-se a existência de alguns materiais que com o passar do tempo se decompunham por inteiro e outros que possuem a capacidade de se proteger (passivar), através de uma camada protetora, sendo esta um produto da oxidação do próprio material que formava a peça. Entretanto, quando isso ocorre, o metal geralmente perde suas qualidades essenciais, tais como resistência mecânica, elasticidade, ductilidade [HÜBLER 1994].

Entre as técnicas de avaliação do desgaste corrosivo, uma das mais utilizadas em revestimentos protetores é voltametria cíclica. Este trabalho terá seu foco voltado para os ensaios de corrosão por voltametria cíclica.

Nesta seção serão apresentados alguns aspectos básicos frente ao estudo da corrosão aquosa, relacionando os tipos de corrosão encontrados nos materiais com revestimentos, assim como a técnica utilizada para a realização dos ensaios de corrosão feitos nos filmes finos deste trabalho.

### 2.3.1 Aspectos Teóricos

O fenômeno essencial de corrosão é o mesmo para todos os metais e ligas, diferindo apenas em grau, mas não em natureza, em praticamente todos os casos de corrosão aquosa, a reação é essencialmente de natureza eletroquímica. Isto significa que há fluxo de eletricidade de algumas áreas do metal para outras, através da solução aquosa, que é capaz de conduzir eletricidade.

As reações de corrosão envolvem basicamente ânodos, cátodos e eletrólitos. O ânodo e o cátodo, também conhecidos como eletrodos, podem consistir de dois metais diferentes, ou de áreas diferentes do mesmo metal.

Durante a corrosão, há essencialmente dois tipos de reações ocorrendo: a reação anódica, que ocorre no ânodo, e a reação catódica, que ocorre no cátodo.

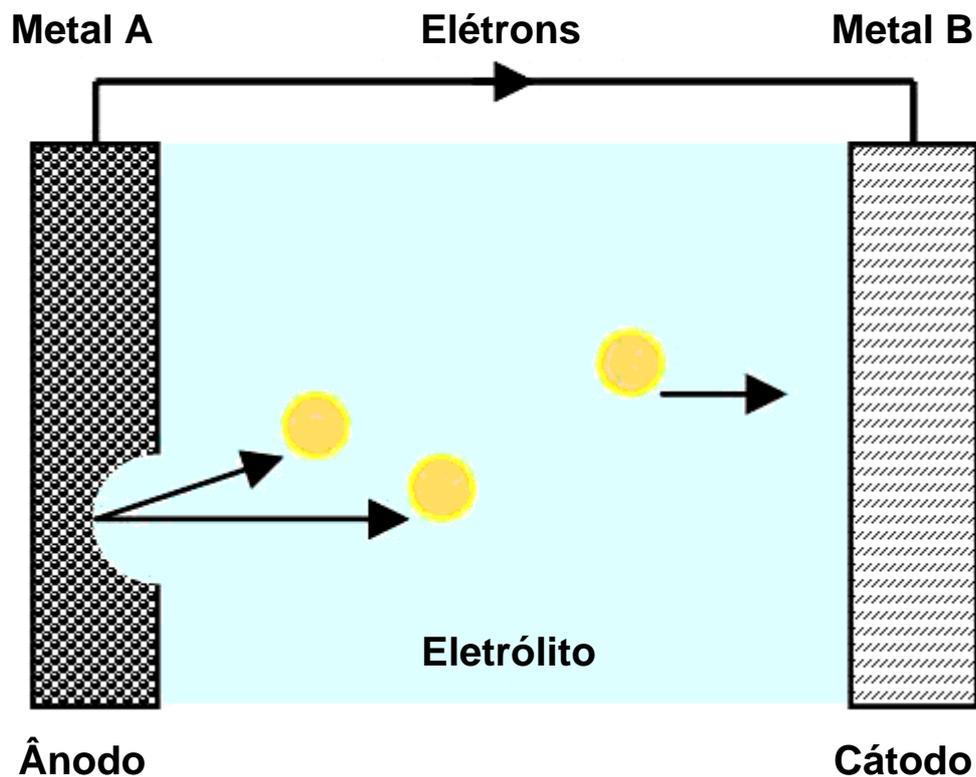


Figura 10: Representação esquemática de um processo de corrosão de dois metais em um meio líquido. O metal A é o ânodo, o metal B é o cátodo e a solução é o eletrólito.

A reação anódica consiste em o átomo metálico deixar o metal para formar íons do metal no eletrólito, como mostra a Figura 10. Quando ocorre a corrosão aquosa, há a formação de íons metálicos e liberação de elétrons na região do ânodo, onde se dá a oxidação. Os elétrons deixados no metal A, devido à reação anódica do metal dissolvido no eletrólito, movem-se exteriormente através do meio para o metal B, esta reação também é chamada de dissolução. A oxidação é a reação em que há perda de elétrons, e este fenômeno ocorre devido à busca pela forma termodinamicamente mais estável. Na região do cátodo, há o consumo de todos os elétrons, que foram produzidos na região anódica, por constituinte de uma reação e, portanto a redução do eletrólito. Uma reação catódica típica na corrosão aquosa é a redução dos íons hidrogênio para o átomo de hidrogênio.

Devido ao fato das reações catódicas e anódicas estarem ocorrendo simultaneamente sobre a superfície do metal, pode ser criada uma célula galvânica em um ponto específico do material, como mostra a Figura 11.

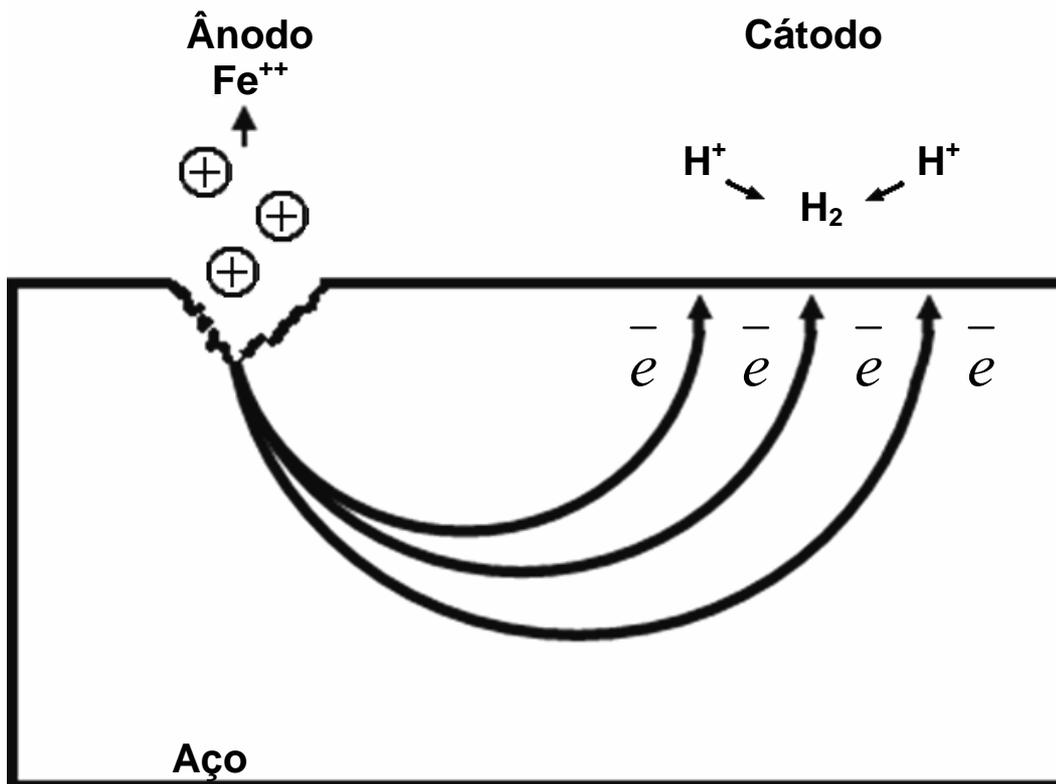


Figura 11: Esquema da reação anódica de dissolução de ferro e a reação catódica de evolução do hidrogênio.

### *Potenciais e Potencial Padrão*

O potencial de um metal em uma solução é relacionado com a energia liberada ou cedida quando a reação ocorre. Este potencial é chamado de potencial de corrosão. Assim como a quantidade de energia liberada devido à corrosão varia de metal para metal e com as características da solução, o potencial de corrosão também varia. O conjunto de dois eletrodos e um eletrólito é chamado de célula de eletroquímica. Quando dois metais A e B são imersos em uma solução aquosa e ligados externamente, uma corrente flui entre os dois metais. Pode-se então medir a tensão entre A e B. Esta tensão é a diferença nos potenciais de corrosão dos dois metais no eletrólito. Mudando-se o eletrodo B por um eletrodo C e medindo novamente a tensão no sistema eletrodo A, eletrólito e eletrodo C, se encontrara um novo potencial. Contudo, o potencial de um metal em uma solução pode apenas ser medido com relação a um padrão. O padrão básico usado para medir os potenciais dos metais em soluções aquosas é uma meia célula, representado por um eletrodo de platina platinizada imerso em uma solução contendo uma concentração definida de íons de hidrogênio, sobre o qual é borbulhado hidrogênio. A outra meia célula é o

metal puro (metal a ser analisado) em uma solução de 1 molar de seus íons. Se o potencial do eletrodo de platina platinizada é assumido como zero, o potencial de todos os metais pode ser tabelado, e estes são conhecidos como potencial padrão de redução [RAMANATHAN 1984]. A Tabela 2 mostra o potencial padrão de alguns elementos em relação ao eletrodo de hidrogênio. Por uma definição arbitrária, os potenciais de metais como Zn são negativos, os potenciais de metais como Au são positivos, significando uma maior probabilidade na oxidação para os materiais com potenciais negativos.

Tabela 2: Potenciais padrão.

Reação do Eletrodo				Potencial de eletrodo padrão a 25°C [V]	
Au <sup>3+</sup>	+	3e <sup>-</sup>	→	Au	1,5
Ag <sup>+</sup>	+	1e <sup>-</sup>	→	Ag	0,799
Cu <sup>2+</sup>	+	2e <sup>-</sup>	→	Cu	0,337
2H <sup>+</sup>	+	2e <sup>-</sup>	→	H	0,000
Pb <sup>2+</sup>	+	2e <sup>-</sup>	→	Pb	0,126
Fe <sup>2+</sup>	+	2e <sup>-</sup>	→	Fe	-0,44
Zn <sup>2+</sup>	+	2e <sup>-</sup>	→	Zn	-0,763
Ti <sup>2+</sup>	+	2e <sup>-</sup>	→	Ti	-1,63

### *Termodinâmica e a Cinética das Reações de Corrosão*

A energia livre dá uma medida quantitativa da tendência de uma reação ocorrer em uma dada direção. Similarmente a qualquer reação química, quando um metal reage com o meio, há uma variação na energia livre de Gibbs  $\Delta G$  do sistema, que é igual ao trabalho feito ou absorvido durante o processo eletroquímico. Como por exemplo, para a oxidação mostrada na equação:



a energia livre  $\Delta G$  é:

$$\Delta G = -nFE \quad (3)$$

onde  $n$  é o número de elétrons transferidos na reação,  $F$  é a constante de Faraday ( $F = 9.65 \cdot 10^4 \text{ C. mol}^{-1}$ ) e  $E$  é potencial (galvânico) do eletrodo (M) na reação. Para a oxidação do ferro tem-se:



Esta variação de energia livre é a força motriz da reação. Quando uma reação de corrosão ocorre, ela é acompanhada por uma diminuição na energia do sistema, pois de outra forma a reação não poderia ocorrer espontaneamente. A variação na energia livre  $\Delta G$  pode ser dada como:

$$\Delta G = G(\text{produtos}) - G(\text{reagentes}) \quad (4)$$

A magnitude  $\Delta G$  de uma dada reação de corrosão fornece a espontaneidade de ocorrer a reação, se  $\Delta G < 0$ , a tendência do metal reagir com a solução (oxidar) é grande, porém se a reação vai ou não ocorrer e qual será sua velocidade, depende dos fatores cinéticos da reação; se  $\Delta G > 0$ , a reação não ocorre (o metal é estável na solução); se  $\Delta G = 0$ , o sistema está em equilíbrio. Como o número de elétrons  $n$  e a constante de Faraday são fixos para uma dada reação, esta é regida pelo potencial  $E$ . Logo, com a adição de um potencial externo, pode-se inibir, retardar ou acelerar uma reação eletroquímica. O potencial  $E$  não pode ser medido diretamente, por este motivo usa-se, normalmente, um eletrodo de referência. Assim, a diferença de potencial entre os dois eletrodos pode ser medida.

Para se obter uma escala padrão de referência, o potencial galvânico da reação de redução do hidrogênio, ( $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ ), é usada como ponto zero da escala. Com base neste zero, são formadas as séries galvânicas e os potenciais medidos com base nesta referência são ditos NHE (*normal hydrogen electrode*). Como é difícil a reprodução do eletrodo padrão, são comumente usados eletrodos de referência. Um dos eletrodos comumente utilizados é o calomel saturado. O potencial deste eletrodo com relação ao eletrodo padrão de hidrogênio é  $-0,2415$  volts.

A instabilidade termodinâmica dos metais é refletida na tendência que certos metais em suas formas finamente divididas têm de reagir espontaneamente. A velocidade com que esta reação ocorre, como por exemplo, do ferro combinando com

oxigênio para formar um óxido, é dependente de um número de outros fatores, especialmente a natureza e localização da formação do produto de corrosão. Sobre um grande pedaço de ferro, o produto da reação (óxido) forma uma barreira sobre sua superfície e isola o ferro do meio, reduzindo, portanto a velocidade da reação. Assim, embora a termodinâmica prediga a formação do produto de corrosão sob um conjunto de condições, a velocidade ou cinética da reação é influenciada por outros fatores. A natureza do produto de corrosão sobre a superfície metálica pode variar e determinar se a velocidade será alta ou baixa. Este aspecto pode ser exemplificado considerando-se a corrosão do ferro ou aço. O produto de corrosão normal, ferrugem ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $3\text{H}_2\text{O}$ ), sobre aço não é particularmente protetor, portanto a tendência para o aço ser corroído domina. Por outro lado, o aço ligado com cromo e níquel (aço inoxidável) resulta em uma superfície coberta por uma película de óxido, invisível e aderente, que forma uma barreira contra a oxidação posterior, e protege o aço.

A proteção de um metal por uma película fina de seu produto de corrosão dá origem ao fenômeno de passivação.

Sob certas circunstâncias, a velocidade de difusão ou transporte de espécies redutoras (oxigênio) para a superfície metálica pode ser mais significativa que a formação do óxido. Embora a tendência global de uma reação ocorrer na direção de conversão do metal para seu óxido possa ser dada pela termodinâmica, fatores cinéticos podem modifica-la em grande extensão ou neutraliza-la. Considere-se uma reação qualquer:



em que  $a$  moles do reagente A (metal) reagem com  $b$  moles do reagente B (meio) para formar  $c$  e  $d$  moles dos produtos C e D, respectivamente.

A variação da energia livre  $\Delta G$  para a reação, mostrada esquematicamente na Figura 12 é simplesmente a diferença entre o nível de energia dos produtos e o dos reagentes. Pode ser visto que embora seja possível estimar-se a diferença no nível de energia livre, a velocidade ou caminho na qual a reação ocorrerá não pode ser predita. A reação pode seguir diferentes caminhos, 1, 2, 3 ou 4.

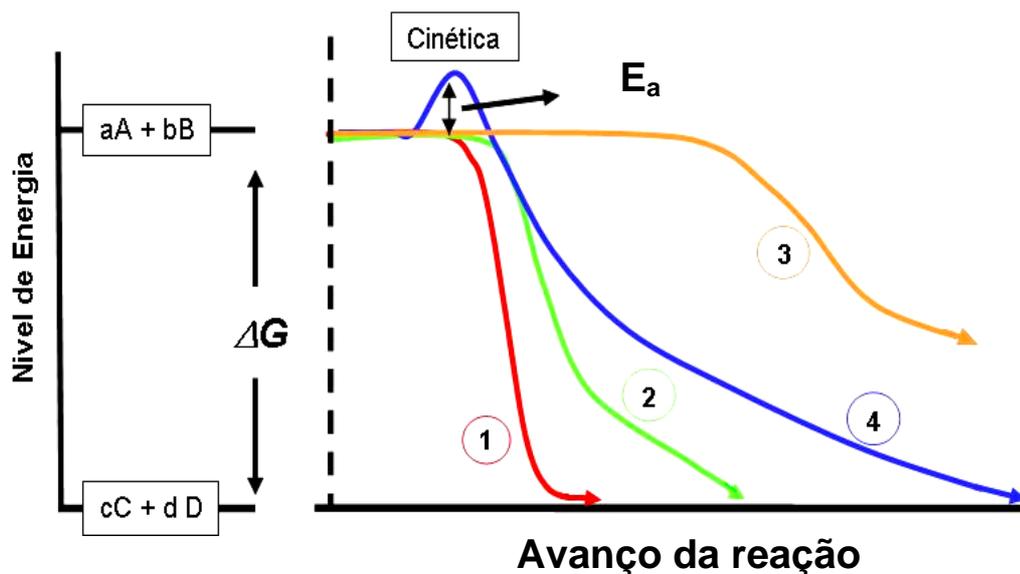


Figura 12: A variação da energia livre  $\Delta G$  de uma reação.

As reações espontâneas podem variar em velocidade, desde muito lenta (caminho 3) até muito rápida (caminho 1), ou pode não ocorrer, a menos que se forneça a chamada energia de ativação  $E_a$  (caminho 4), para iniciar a reação. O valor real de  $\Delta G$  para a reação mostrada na Figura 12 depende da composição do metal A, meio B, produtos formados, temperatura e para uma dada pressão, [RAMANATHAN 1984].

### *Polarização*

A aplicação de um potencial externo  $P$  no eletrodo metálico que está sendo corroído é chamada de polarização, a qual fornece energia externa ao processo de corrosão. Com a variação desta polarização, é possível mudar o estado do eletrodo entre ativo (sofrendo corrosão), passivo ou imune. A Figura 13 mostra o diagrama Pourbaix para o ferro destacando as regiões onde mudam estes estados, a parte inferior mostra a região onde o ferro é imune à corrosão, a região cinza mostra onde ocorre à corrosão ativa e a parte superior mostra onde o ferro é passivado e os compostos que são formados. As linhas paralelas (a) e (b), indicam os potenciais de equilíbrio para o oxigênio e hidrogênio, respectivamente. O traço vertical indica a variação de  $-1,2\text{ V}$  a  $+1,2\text{ V}$  e  $\text{PH} = 5.6$  condições que serão utilizadas neste trabalho.

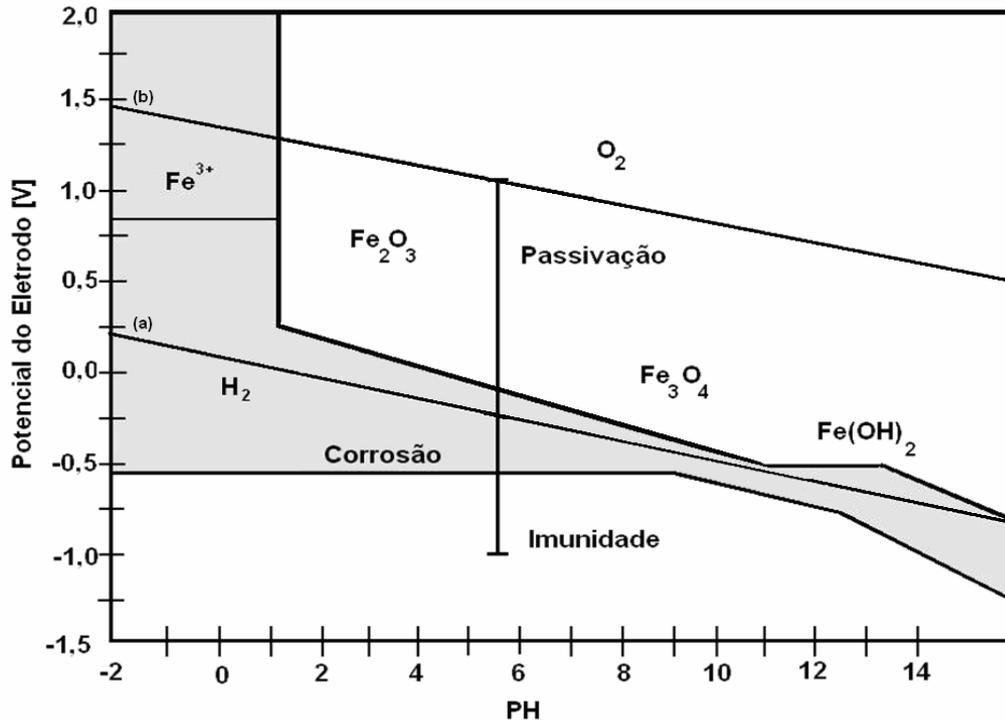


Figura 13: Diagrama Pourbaix - ferro.

Para fins experimentais, pode-se considerar a variação da energia livre de Gibbs como sendo:

$$\Delta G = -nF(E + E_a) \quad (6)$$

onde  $E$  é o potencial galvânico do eletrodo na solução eletrolítica e  $P$  é um potencial externo aplicado no eletrodo que está sendo corroído.

Quando a polarização é suficiente para tornar a variação da energia de Gibbs positiva, isto é,  $(E + P < 0)$ , o sistema está imune à corrosão. À medida que a polarização torna-se mais positiva, a corrosão se inicia. O início da corrosão ativa se dá no ponto em que a polarização externa anula o potencial galvânico do eletrodo ( $E = P$ ) e a partir deste ponto, o potencial resultante torna-se positivo. Aumentando ainda mais a polarização, um filme de óxido pode ser formado na superfície do metal, o qual oferece uma proteção contra a corrosão. Assim, à medida que o potencial é elevado, a taxa de corrosão diminui até que se obtenha um ponto onde a corrente de dissolução do metal atinge seu ponto máximo  $I_{crit}$ , e começa a diminuir até atingir um ponto onde a corrente é constante, chamada de corrente de passivação  $I_p$ .

Quando se varia a tensão aplicada sobre um eletrodo em contato com uma solução eletrolítica como uma solução aquosa de ácido acético, é possível observar todas as regiões de interesse na curva da densidade de corrente de dissolução de ferro contra a tensão aplicada.

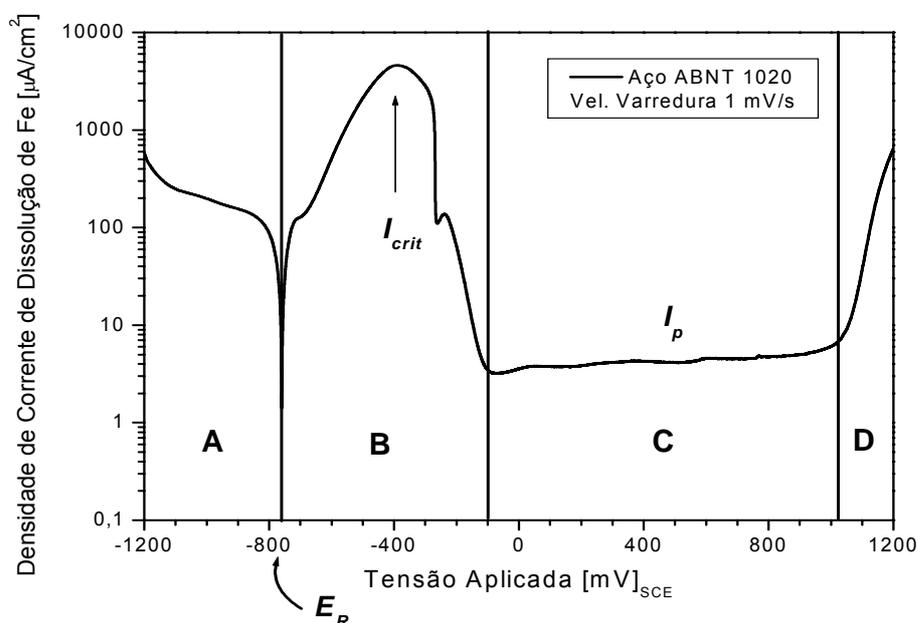


Figura 14: Curva da densidade de corrente de corrosão de dissolução de ferro em ácido acético em função do potencial aplicado.

Estas regiões estão indicadas na Figura 14, onde a região A mostra a redução protônica ou evolução do hidrogênio, onde o eletrodo de ferro está imune à corrosão, a região B mostra a corrosão ativa do ferro, a região C mostra o intervalo de polarização onde o ferro está passivado e a região D mostra a evolução do oxigênio ou região trans-passiva. Estão indicados os pontos mais importantes do diagrama  $V \times I$ , como a máxima corrente de dissolução de ferro na solução  $I_{crit}$ , a corrente de passivação  $I_p$ , e o potencial de repouso  $E_R$ , no qual a corrente é nula e a corrosão ativa tem início.

### *Voltametria Cíclica*

Uma medida de voltamografia cíclica consiste em variar a polarização de um eletrodo em uma solução eletrolítica entre dois potenciais de maneira periódica ( $V_i \leftrightarrow V_f$ ), para cada ciclo será obtido uma curva semelhante a da Figura 14, isto é, a amostra passa de maneira periódica pelos estados de imunidade, corrosão ativa e

corrosão passiva simulando um teste de fadiga, este é regulamentado pela norma DIN 50918 [HÜBLER 1994].

Durante a medida, o potencial entre o eletrodo de referência e a amostra é variado ciclicamente entre dois potenciais pré definidos. O potenciostato permite a variação da tensão de saída, fornecendo uma onda de forma triangular ou senoidal com período e amplitude ajustável. A Figura 15 mostra uma onda de forma triangular com período de 8 minutos, e portanto, com uma velocidade de  $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ .

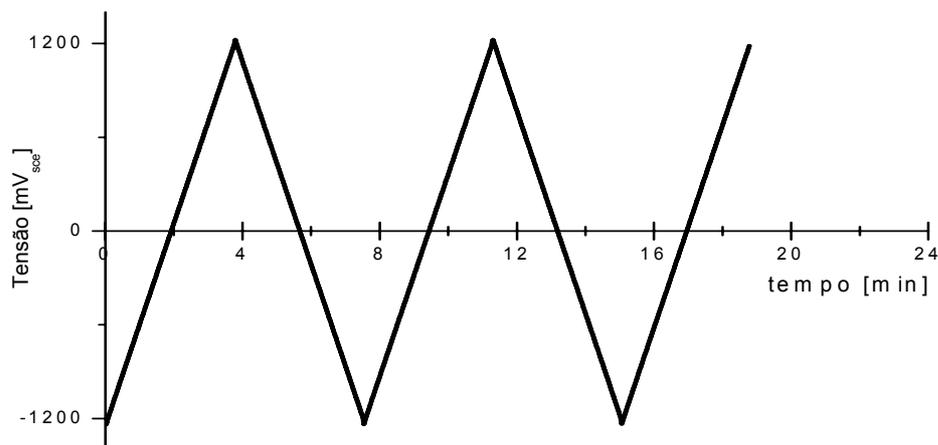


Figura 15: Onda triangular gerada pelo potenciostato comumente usado em medidas de voltametria cíclica.

À medida que o potencial é variado, registram-se os valores da corrente elétrica medida em função do potencial formado entre o eletrodo de referência (R) e a amostra (T). Os pontos da curva, de cada ciclo, que fornecem as informações para a análise do estado da amostra frente a corrosão são: potencial de repouso  $E_r$  (onde a corrente é nula), a corrente máxima de dissolução do metal  $I_{crit}$  e a corrente de passivação  $I_p$ . Outros pontos como: potencial onde a corrente máxima ocorre e o potencial onde a passivação inicia, também são importantes para caracterizar o tipo de filme e substrato usado como eletrodo de trabalho [HÜBLER 1994].

O equipamento básico para este teste consiste de uma célula eletrolítica e um gerador tensão sendo este um potenciostato, geralmente auxiliado por um sistema de aquisição de dados. A Figura 16 mostra um esquema de uma célula eletrolítica.

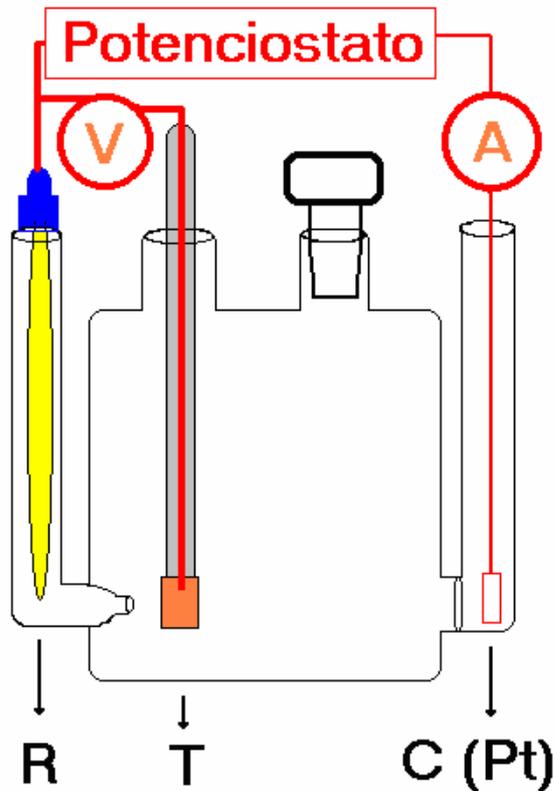


Figura 16: Célula eletrolítica para medida de corrosão. R é o eletrodo de referência, T é o eletrodo de trabalho (amostra) e C é um contador de platina. V representa um medidor de tensão e A um medidor de corrente.

### *Tipos de Corrosão*

A corrosão em meio aquoso pode ser dividida basicamente em dois grupos: corrosão generalizada e corrosão localizada, [RAMANATHAN 1984].

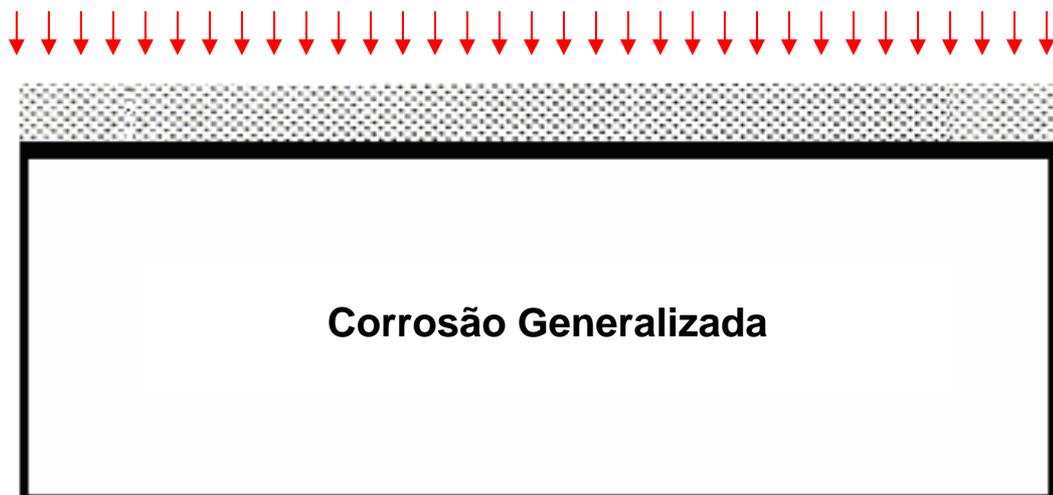


Figura 17: Esquema da corrosão generalizada.

A corrosão generalizada tem como princípio básico o fato de que o fenômeno de corrosão ocorre e se desenvolve de maneira constante em toda a superfície exposta ao meio. A corrosão generalizada é aquela em que a probabilidade da reação ocorrer é igual em todos os pontos da superfície da amostra. É importante salientar que em ensaios corrosivos feitos em filmes finos, procura-se escolher um substrato que tenha esta característica, afim de que se diminuam os defeitos gerados pelo substrato e procurando assim avaliar uma maior influência causada pelo revestimento. Na Figura 17 está representada um esquema da corrosão generalizada.

A corrosão localizada se dá quando as reações químicas ocorrem preferencialmente em algumas partes da superfície exposta à solução. Alguns fatores que levam a corrosão a se desenvolver mais rapidamente em uma parte da superfície do que em outra são: mudança em estrutura cristalina por defeitos ou por mudança de orientação cristalina dos grãos, topografia irregular, filmes protetores não uniformes ou porosos.

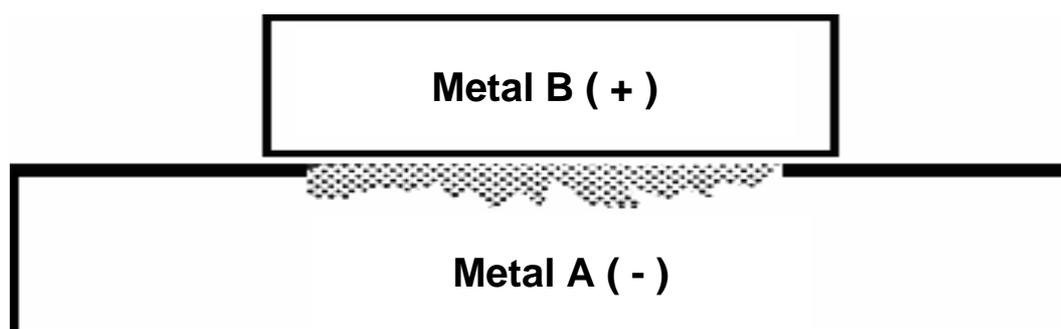


Figura 18: Esquema da corrosão Galvânica.

A corrosão galvânica ou corrosão de contato é devida basicamente à diferença do potencial galvânico entre dois metais em contato com uma solução. Como vista na primeira seção deste capítulo, esta diferença de potencial produz uma corrente elétrica entre eles, o metal com menor potencial galvânico assume o papel de ânodo e será corroído enquanto que o metal com maior potencial galvânico assume o papel de cátodo e não sofre oxidação. Em barcos, é muito usado um artifício chamado de eletrodo de sacrifício, onde se fixa no casco do barco um metal anódico, em relação a carcaça, este tornará a estrutura do barco em uma superfície catódica e assim aumentará a probabilidade de não ocorrer corrosão no casco. Na Figura 18 é assumido que o metal A possui potencial galvânico menor que o metal B, assim o metal A está sendo corroído.

A corrosão tipo poço, ou pite de corrosão, ocorre quando a maior parte da superfície do metal não é atacada pela solução. A formação de um poço é geralmente devido a uma falha na estrutura cristalina junto à composição heterogênea superficial (inclusões), risco, ou lugares onde existe variação do meio onde está o material.

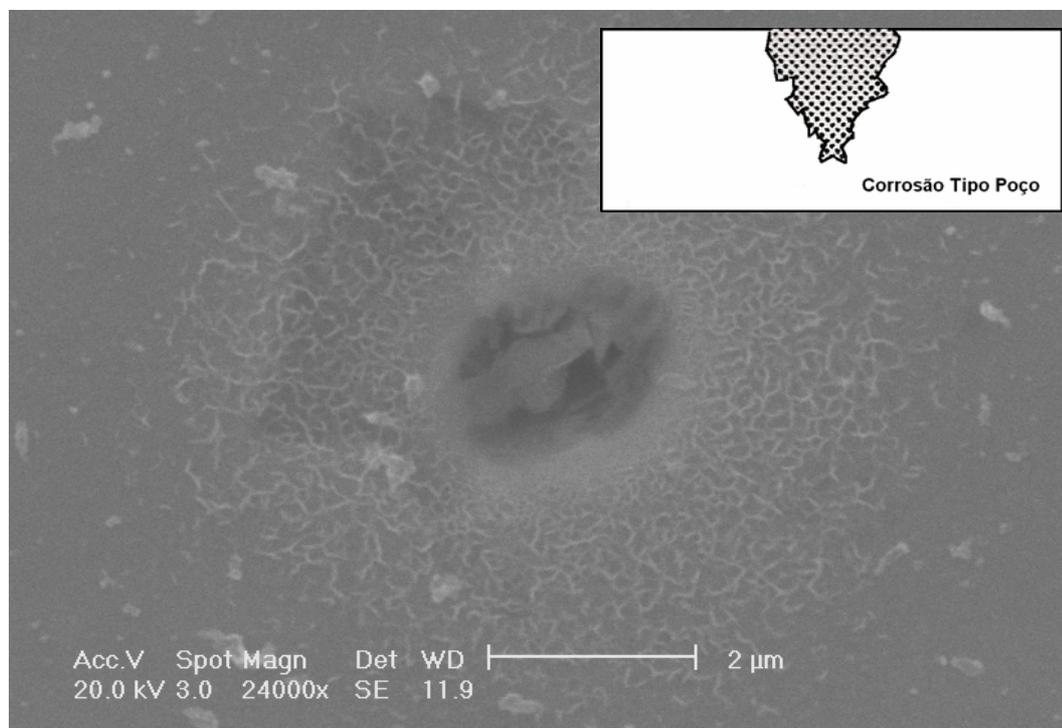


Figura 19: Corrosão por poço: aço ABNT 10B22.

O pite é o ânodo de uma célula de corrosão, o cátodo da célula é a superfície sem pite. Uma vez que a área superficial do pite é uma pequena fração comparado com a área superficial do cátodo, toda a corrente de corrosão anódica é envolvida em uma área superficial muito pequena. Desta forma a densidade de corrente anódica vem a ser muito alta. A Figura 19 e ilustra a corrosão tipo poço no aço ABNT 10B22.

A corrosão intergranular é aquela que acontece nas pequenas regiões adjacentes aos contornos de grão. Sob certas condições estas são consideravelmente mais reativas, por serem mais anódicas, que o interior do grão. Na Figura 20 os grãos cristalinos podem ser observados devido ao ataque preferencial a estas regiões, que podem ser comparadas com defeitos na superfície. É comum este tipo de corrosão ser provocada com o propósito de se observar a forma e o tamanho dos grãos, para isso uma amostra é polida e logo exposta ao ataque de um ácido para que os contornos de grão sejam salientados e possam ser vistos no microscópio, podendo assim classificar algumas fases desta liga.

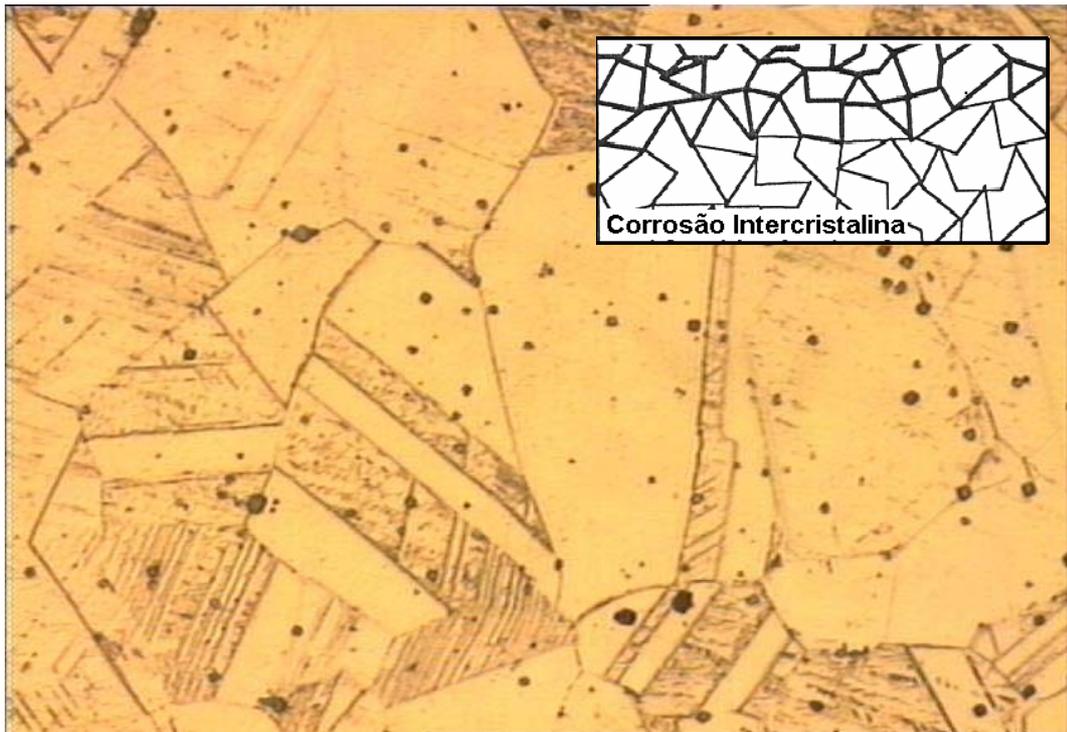


Figura 20: Corrosão intergranular do aço 316 L com aumento de 1250 x.

A corrosão por fresta (*crevice corrosion*), é a que ocorre quando a geometria de um material em contato com o metal forma uma pequena fenda entre as duas superfícies. Se esta fenda for grande o suficiente para reter a solução que causa a corrosão e pequena o suficiente para não permitir que a solução saia para outras partes da superfície, então a corrosão por fresta ocorre. Este tipo de corrosão é muito freqüente em rebites e parafusos, como aparece no esquema da Figura 21. A corrosão por fresta resultante pode variar de uma corrosão uniforme a uma corrosão por pites [RAMANATHAN 1984].

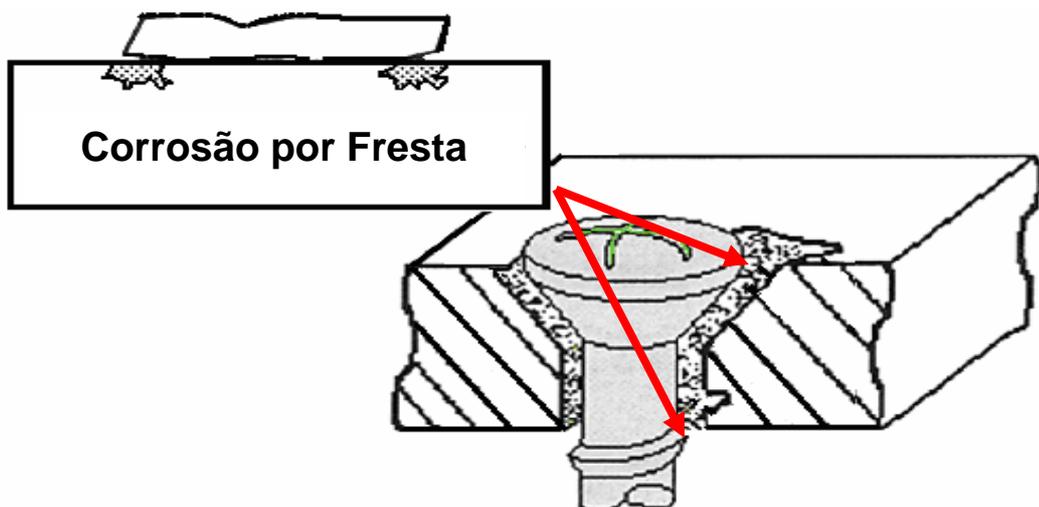


Figura 21: Esquema da Corrosão por Fresta.

A corrosão sob tensão (*Stress Corrosion Cracking*) é definida como um processo que produz trincas em metais sob pressão simultaneamente com um agente corrosivo. Por causa da necessidade da aplicação de tensão, a destruição da camada passiva na superfície de um metal neste tipo de corrosão está geralmente relacionada a causas mecânicas. Um número de mecanismos tem sido propostos para explicar a corrosão sob tensão. Os principais entre esses mecanismos são os seguintes:

1 - Mecanismo de adsorção de tensão: Este mecanismo propõe que espécimes específicas adsorvidas interagem com a região deformada na ponta da trinca, causando a redução na resistência à ruptura;

2 - Ruptura do filme - mecanismo de dissolução do metal: Este mecanismo propõe que o filme de proteção, normalmente presente sobre a superfície de um metal, é rompido por contínua deformação plástica junto a extremidade de uma trinca, onde a área do metal é exposta, tomando-se uma região anódica muito pequena e restrita, ocorrendo dissolução. O metal superficial restante, especialmente as paredes da trinca, agem como um cátodo;

3 - Mecanismo de fragilização por hidrogênio: Este mecanismo de fratura resulta da produção de um região frágil na extremidade da trinca por causa da introdução de hidrogênio na liga através de reações catódicas.

O tipo de corrosão estudado neste trabalho é a corrosão generalizada do aço, o qual é protegido por filmes finos. Os filmes finos usados são inertes ao ataque químico nas condições aqui estudadas, mas o fato dos filmes finos possuírem estrutura colunar faz com que existam canais de comunicação entre o meio e a superfície do ferro, o que dará início a uma corrosão localizada.

Além destes canais, em multicamadas que apresentam super-rede de dureza, e portanto  $\Lambda$  da ordem de nanômetros, existe a possibilidade de que as tensões entre as camadas possam provocar fraturas, estas associadas as colunas provocam o rompimento de uma placa de revestimento expondo o aço ao ácido acético. A Figura 22 mostra as rupturas um filme fino de TiN causados pela oxidação do substrato devido a estrutura colunar do revestimento [FEIL 2005].

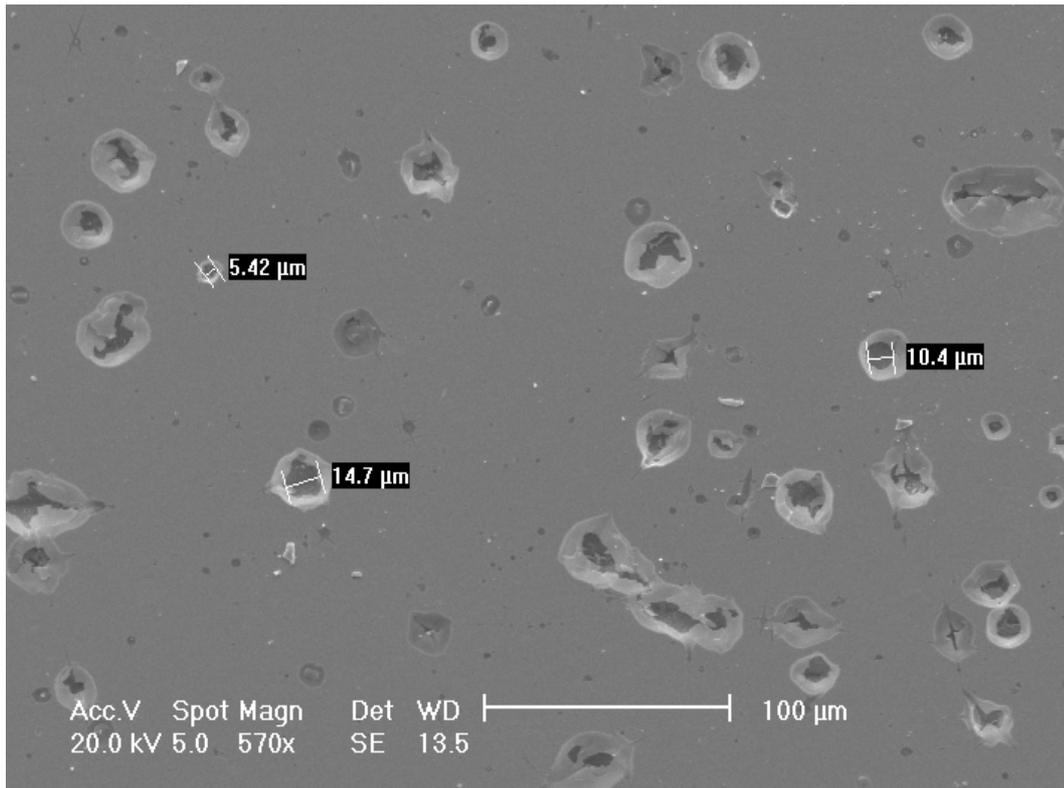


Figura 22: Corrosão em um filme fino de TiN sobre aço 1020.

A seguir será detalhado as fases envolvidas na corrosão de um substrato de aço protegido por um filme fino nas proximidades de um poro. Na Figura 23 a solução ácida penetra pelo poro entrando em contato com o aço e dando início à corrosão.

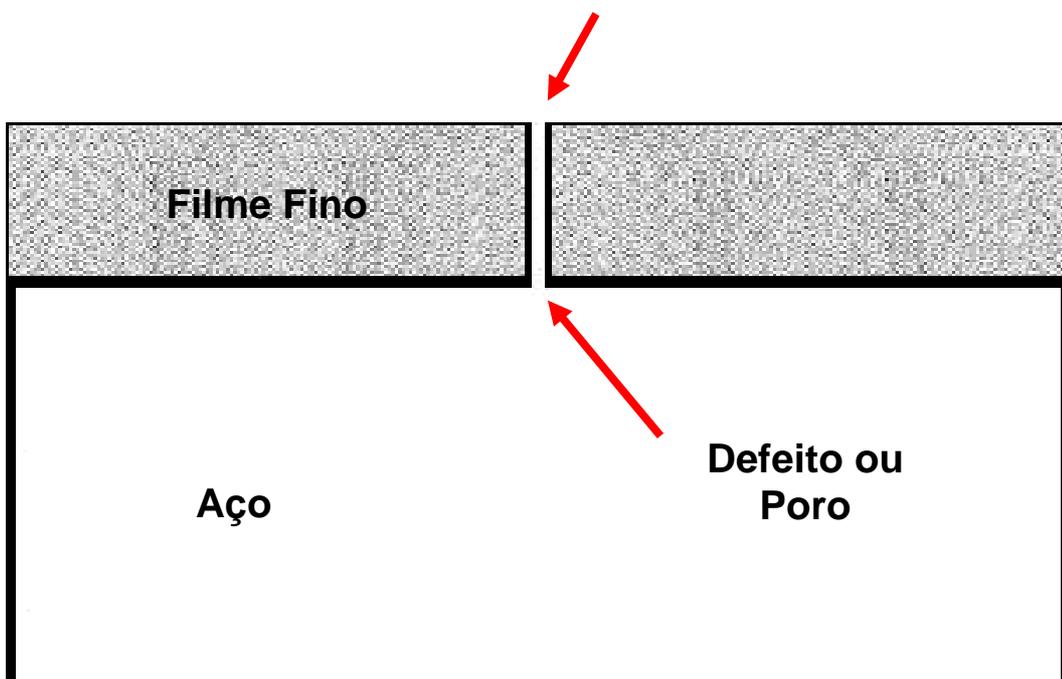


Figura 23: A solução ácida penetra no poro atingindo o aço iniciando a corrosão.

Devido às reações químicas, além de íons  $\text{Fe}^{++}$ , forma-se bolhas de  $\text{H}_2$  na superfície do ferro. Os óxidos formados e o hidrogênio molecular possuem um volume maior do que a camada inicialmente próxima à superfície do ferro, e conseqüentemente exercem pressão sobre o filme fino protetor como pode ser visto na Figura 24 (a) e no círculo vermelho da micrografia apresentada em (b).

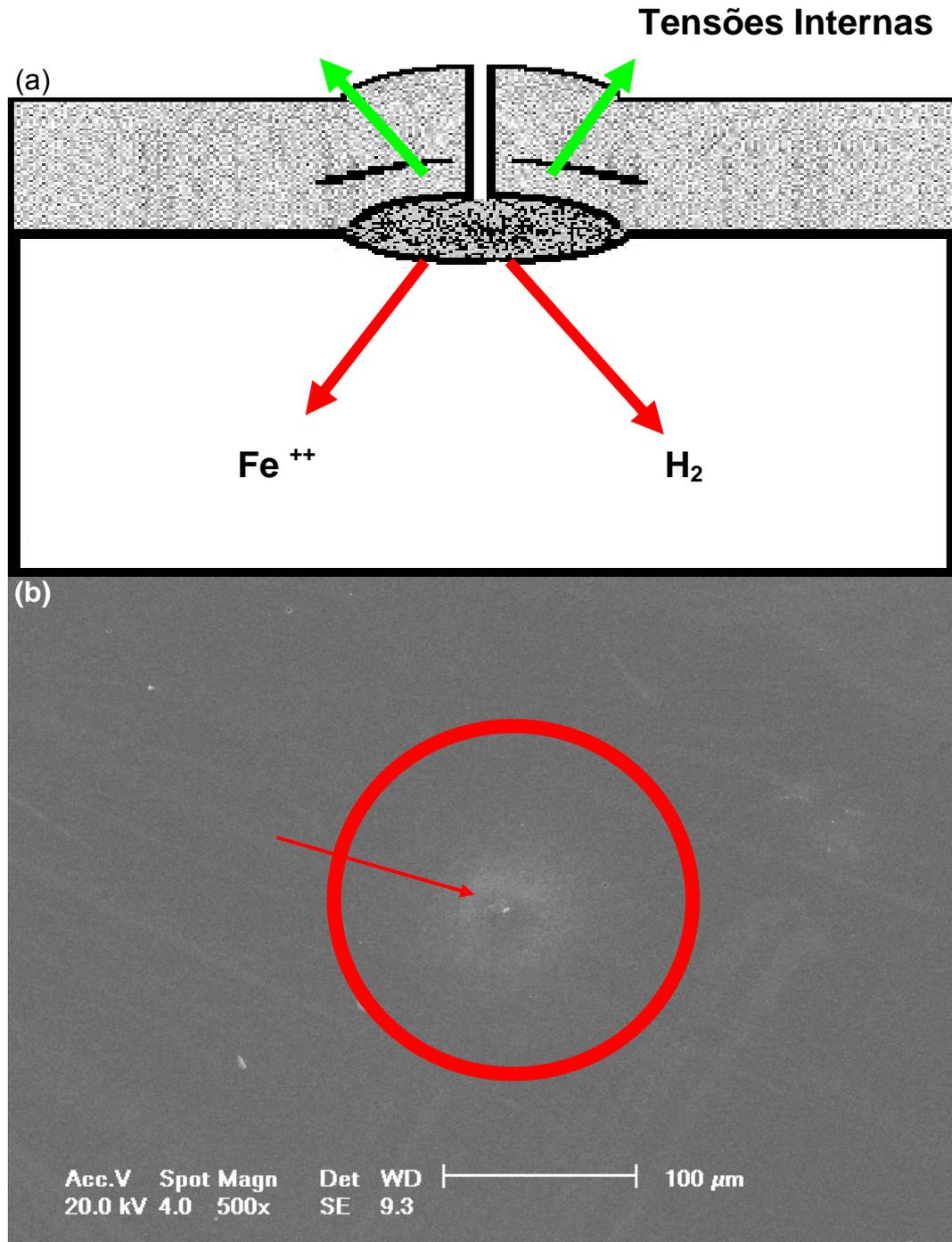


Figura 24: Em (a), formação de  $\text{H}_2$  e íons de ferro, tencionando o filme para fora da superfície do aço. Em (b), Multicamada Ti/TiN, a seta indica região tencionada ao redor do defeito.

A próxima etapa é a evolução da corrosão, a solução ácida está agindo na região entre o filme e o substrato, tornando fundamental a adesão do revestimento com o substrato, como pode ser visto no esquema da Figura 25 (a). Na Figura 25 (b) é mostrado uma micrografia dessa etapa em uma multicamada de Ti/TiN.

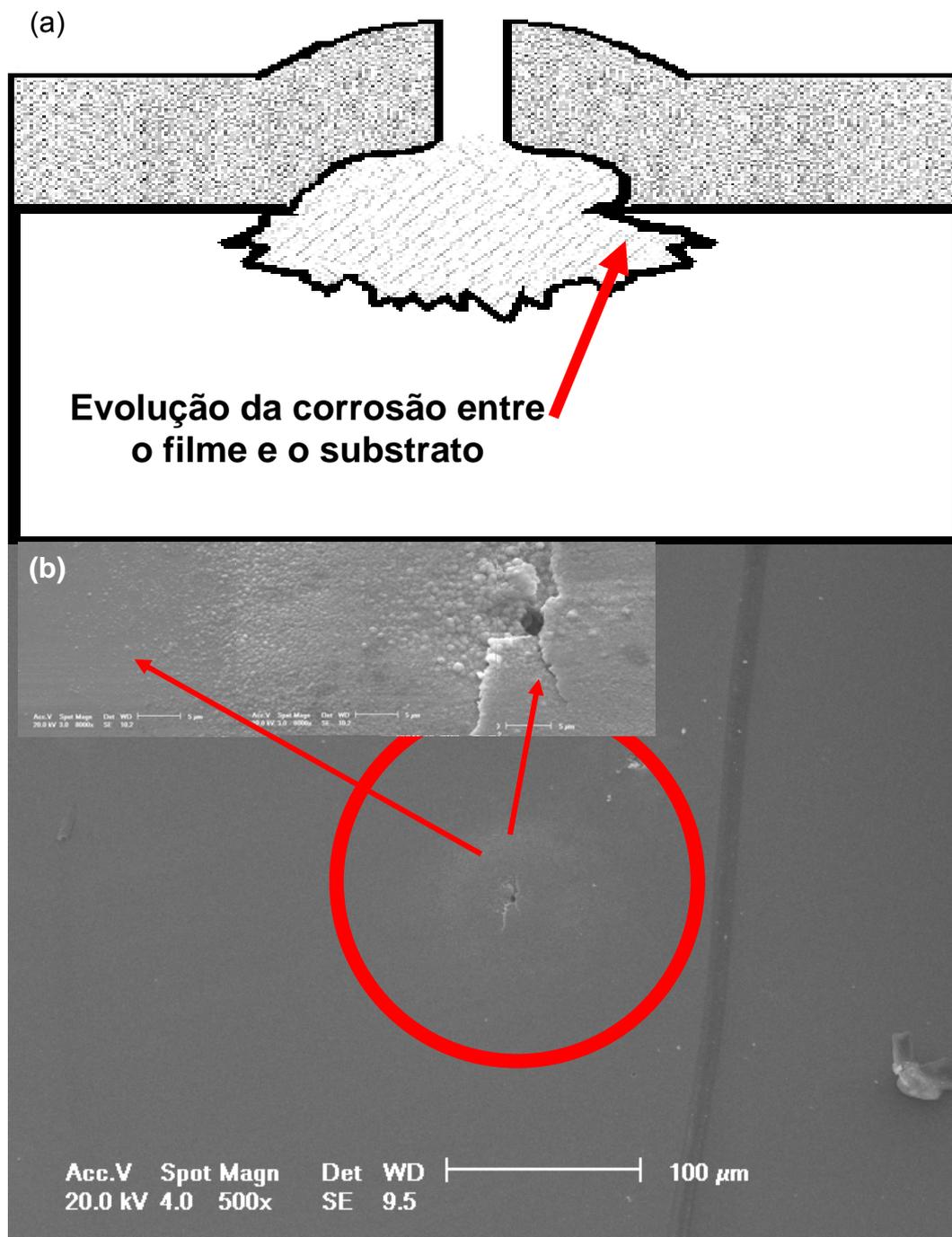


Figura 25: Em (a), resultado da pressão exercida entre o filme e o substrato. Em (b), o círculo vermelho destaca a evolução da corrosão em uma multicamada Ti/TiN, as setas indicam a mesma região com um maior aumento.

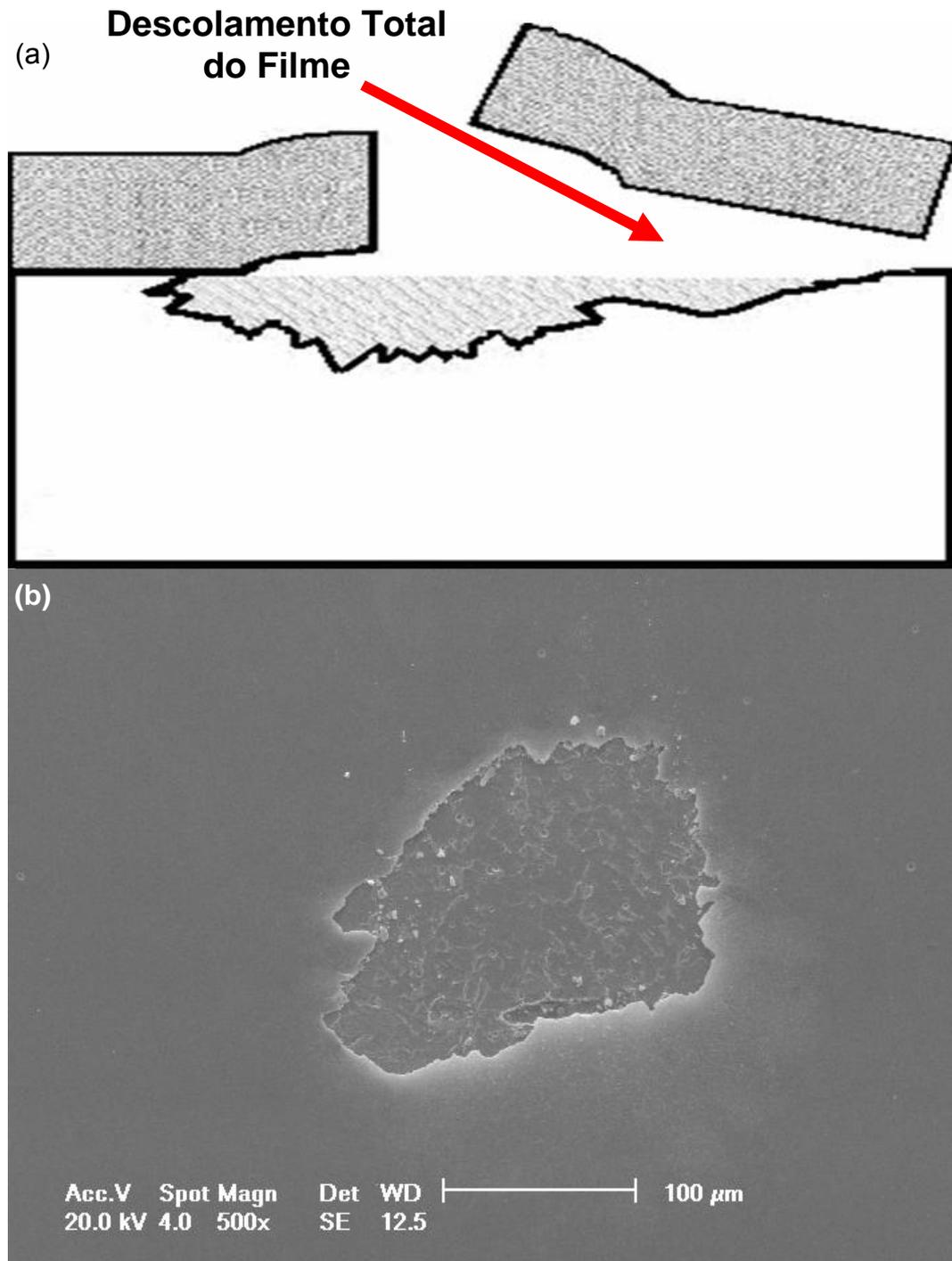


Figura 26: Em (a), desprendimento total do revestimento e a exposição do aço à solução ácida. Em (b), Multicamada Ti/TiN, desprendimento total do revestimento.

Em consequência disso o filme fino rompe e perde a adesão ao aço colocando toda a superfície do aço exposta ao ataque da solução ácida, como mostra o esquema da Figura 26 (a). A Figura 26 (b) mostra uma região onde houve um descolamento total de uma multicamada Ti/TiN. Outro fato que fica evidente neste tipo de revestimento é que, para filmes com o mesmo tipo de estrutura cristalina, quanto

mais duro e quebradiço for o filme (baixa elasticidade), menor será sua resistência à corrosão, pois o filme romperá mais facilmente devido as pressões internas exercidas sobre ele.

## **2.4 Espectrometria de Retro-espalhamento de Rutherford (RBS)**

A técnica de espectrometria de retro-espalhamento de Rutherford (RBS) é usada basicamente para identificar a composição química dos materiais e especificamente a espessura de filmes finos. Permite análises de materiais compostos, podendo traçar um perfil de profundidade da amostra. Resumidamente a técnica consiste na medida da energia das partículas, de um feixe monoenergético que sofreram colisões com os átomos do alvo (amostra), que foram retro-espalhados. Sabendo que a energia das partículas retro-espalhadas depende principalmente da massa do alvo e da profundidade em que se encontram torna-se possível analisar a composição química em relação à profundidade da amostra.

### **2.4.1 Aspectos teóricos**

Normalmente o feixe utilizado no processo de RBS é de  $H^+$ ,  $He^+$  ou  $He^{++}$  com energias de alguns MeV e com correntes da ordem de nA. Durante a colisão os íons incidentes perdem energia, gerando uma diminuição na taxa de energia da partícula espalhada, como esta depende da razão das massas da partícula incidente e das massas dos átomos do alvo, é possível identificar qual a massa dos átomos que compõem o alvo e, portanto qual o elemento químico do alvo [CHU 1978.].

A Figura 27 mostra um esquema do princípio de funcionamento do RBS. É possível identificar as esferas amarelas representando as partículas alfa saindo da fonte de ions, o alvo representado por um material possuindo um filme fino e as partículas retro-espalhadas chegando a um detector. O  $\theta$  é ângulo entre o feixe incidente e o detector, geralmente próximo de  $180^\circ$ . Em equipamentos convencionais e comum encontra-se também a possibilidade de se inclinar a amostra o que tornaria um filme fino, por exemplo, mais expesso em relação ao feixe incidente.

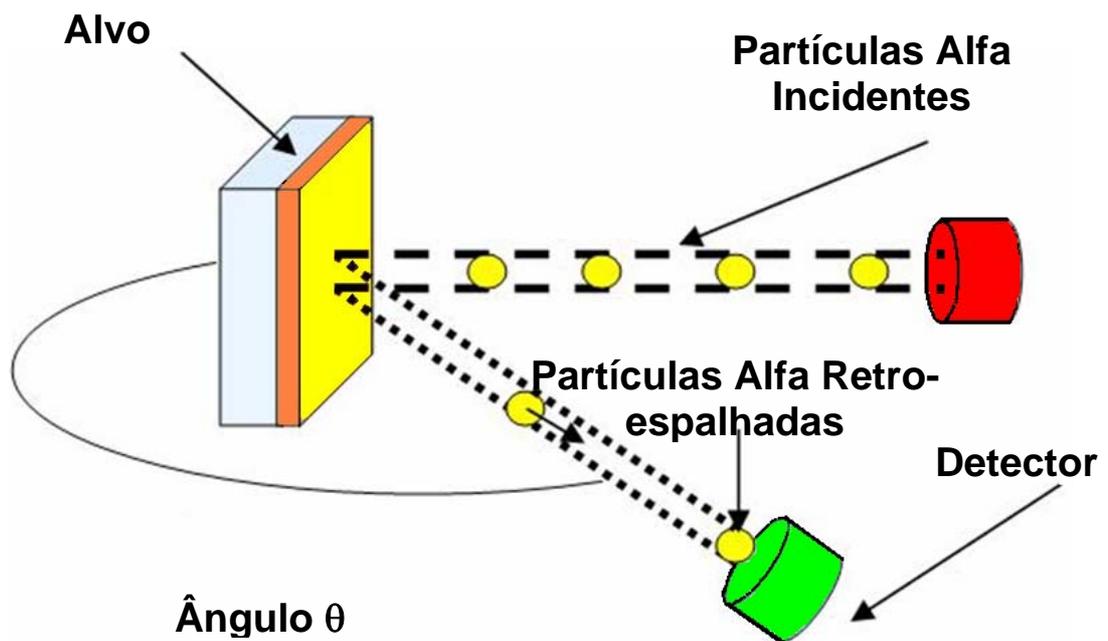


Figura 27: Desenho demonstrando o princípio de funcionamento da técnica de RBS. É possível identificar o alvo (material a ser analisado), fonte de íons e o detector.

Uma das limitações da técnica é a impossibilidade de utilizar energias mais elevadas, fato que restringe a técnica para análises de filmes finos ou materiais com alguns poucos micrômetros de espessura.

Ao bombardear a amostra com um feixe de partículas de alta energia, a maior parte delas é implantada no material, portanto, um pequeno número das partículas incidentes sofre colisão direta sendo estas interações coulombianas entre os núcleos dos átomos, essa interação pode ser modelada como uma interação elástica [LEAVITT 1995 e CHU 1978.].

Assim, as partículas perdem energia ao passar pela amostra, seja antes ou depois da colisão, além da própria colisão. A quantidade de energia perdida depende do poder de freamento, *stopping power*, do material para os íons incidentes. Já a perda de energia provocada pela colisão depende das massas da partículas e do material do alvo.

Além disso, deve-se considerar também a seção transversal de espalhamento, ou seja, a probabilidade de um material provocar tal colisão e retro-espalhar a partícula incidente.

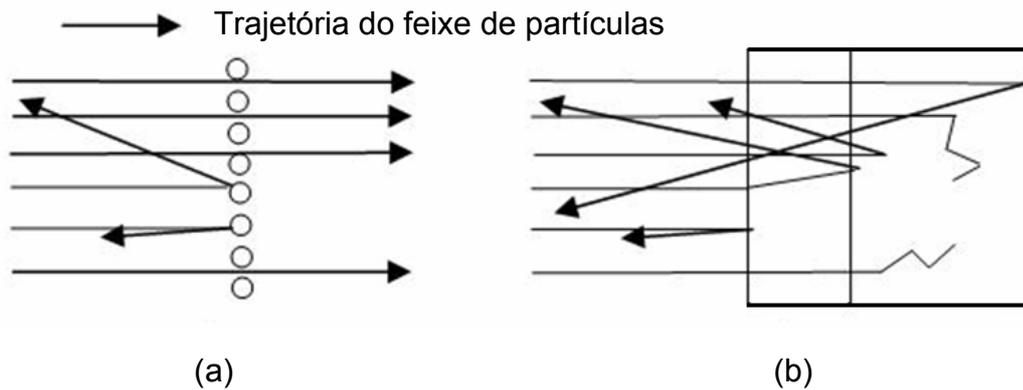


Figura 28: Em (a) um alvo fino onde a partícula o atravessa com pouca perda de energia. Em (b) um alvo espesso, mostrando que as partículas perdem energia e são desviadas na ida e na volta.

No caso de um alvo suficientemente fino, como é mostrado na Figura 28 (a) é grande a probabilidade de quase todas as partículas incidentes atravessar o material perdendo um mínimo de energia, porém as poucas partículas alfa que interagem com os átomos superficiais observa-se grandes mudanças em sua direção e energia.

Por outro lado a Figura 28 (b) mostra que em um alvo espesso a probabilidade das partículas serem retro-espalhadas só aumenta a medida que as partículas incidentes penetram no material, pois as que foram desviadas no caminho perdem energia acarretando em uma maior contagem nos canais de menor energia, existindo a probabilidade das partículas ficarem implantadas.

A maior parte da perda de energia é provocada por freamento eletrônico (*eletronic stopping*). O Freamento nuclear (*nuclear stopping*) é causado pelo grande número de colisões esparsas e contribui significativamente para a perda de energia apenas para partículas de baixa energia. A razão de energia perdida aos átomos de mesma profundidade para um dado material consiste na seção reta de parada (*stopping cross section*), expressa em unidades de eV.cm. Para calcular a perda de energia por unidade de profundidade na amostra pode-se multiplicar a seção reta de parada e a densidade do material da amostra (átomos/cm<sup>2</sup>). Portanto, torna-se necessário conhecer a densidade do material da amostra a fim de calcular a profundidade de uma característica ou a espessura de uma camada por RBS. A razão entre a energia da partícula incidente após o espalhamento e a energia antes da colisão é definida como fator cinemático, podendo ser calculada a partir da equação:

$$K = \left[ \frac{\sqrt{1 - \left( \left( \frac{M_1}{M_2} \right) \sin \theta \right)^2} \cdot \frac{M_1}{M_2} \cos \theta}{1 + \frac{M_1}{M_2}} \right]^2 \quad (7)$$

onde  $M_1$  é a massa da partícula incidente (geralmente,  ${}^4\text{He}$ );  $M_2$  é a massa do átomo do alvo; e  $\theta$  é definido como o ângulo entre a trajetória da partícula de He antes e depois do espalhamento [CHU 1978].

Um aspecto importante é que o He não sofre retro-espalhamento ao atingir átomos de H ou He na amostra. Isso porque elementos tão leves ou mais que as partículas incidentes irão espalhar em trajetórias retas em relação à amostra e com pequena redução na energia. Assim, esses elementos não podem ser detectados a partir da técnica clássica de RBS.

Portanto, percebe-se que existe uma grande diferença entre as energias de partículas espalhadas para elementos mais leves do que para elementos mais pesados, pois uma quantidade significativa do momento é transferida da partícula incidente para o átomo mais leve do alvo. Ao aumentar a massa do átomo do alvo, menor quantidade de momento é transferida ao alvo, e a energia da partícula retro-espalhada se aproxima da energia da partícula incidente. Esse fato determina melhor resolução de massa para elementos leves e resolução de massa baixa para elementos pesados. Assim, o RBS é mais adequado para distinguir dois elementos leves do que dois elementos pesados. Por exemplo, quando uma partícula  $\text{He}^{++}$  atinge elementos leves tais como C, N, ou O, uma fração significativa da energia da partícula incidente é transferida ao átomo do alvo e a energia do evento de retro-espalhamento é muito menor que a energia do feixe. Dessa forma, é possível distinguir C de N ou P de Si, apesar de esses elementos estarem muito próximos na Tabela Periódica (diferença de apenas uma unidade de massa atômica). Entretanto, ao aumentar a massa do átomo do alvo, uma porção cada vez menor da energia da partícula incidente é transferida ao alvo durante a colisão, e a energia do átomo retro-espalhado se aproxima da energia do feixe original. Dessa vez, não é possível distinguir entre W e Ta ou Fe e Ni, por exemplo, quando esses elementos estão

presentes a uma mesma profundidade na amostra, considerando a mesma diferença de uma unidade de massa atômica entre eles.

O número relativo de partículas retro-espalhadas pelo alvo em um dado ângulo, considerando o número de partículas incidentes, é fornecido pela seção de choque diferencial de retro-espalhamento apresentada na equação:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left[ \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E} \right]^2 \frac{4}{\sin^4 \theta} \frac{\left\{ \sqrt{1 - \left( \frac{M_1}{M_2} \sin \theta \right)^2} + \cos \theta \right\}^2}{\sqrt{1 - \left( \frac{M_1}{M_2} \sin \theta \right)^2}} \quad (8)$$

onde  $Z_1$  e  $Z_2$  são os números atômicos dos átomos incidentes e dos átomos do alvo,  $E$  é a energia do átomo incidente imediatamente antes do espalhamento, e  $e$  é a carga do elétron. A seção de choque de retro-espalhamento expressa a probabilidade de que uma partícula incidente com tais características seja espalhada em direção ao detector a partir de um dado ângulo. Nessa equação, pode-se identificar também que a seção de choque de retro-espalhamento é basicamente proporcional ao quadrado do número atômico  $Z$  do material alvo.

A distância relativa à superfície de onde ocorreu a colisão dos íons com o alvo pode ser medida pela perda de energia do íon incidente. Este perde energia pelas sucessivas colisões com os elétrons dos átomos do alvo. Contudo, a perda de energia durante o trajeto é diretamente proporcional ao caminho percorrido pelo íon dentro da amostra. Portanto, é possível medir espessura de filmes finos por RBS, onde a espessura do filme é proporcional à largura de cada pico.

A Figura 29 mostra um espectro de RBS de uma multicamada TiN/Ti de 500 nm, possuindo camadas de 50 nm de Ti e 50 nm de TiN. O espectro sobrepõe os picos das camadas de TiN e Ti devido ao fato de se tratar da medida de um mesmo elemento (Ti). Todavia, o Ti se diferencia do TiN devido a concentração do Ti no filme de Ti ser maior que a concentração do Ti no filme de TiN, resultando em um número maior de contagens para o filme de Ti. Portanto, os picos representam as camadas Ti, e os vales representam as camadas de TiN.

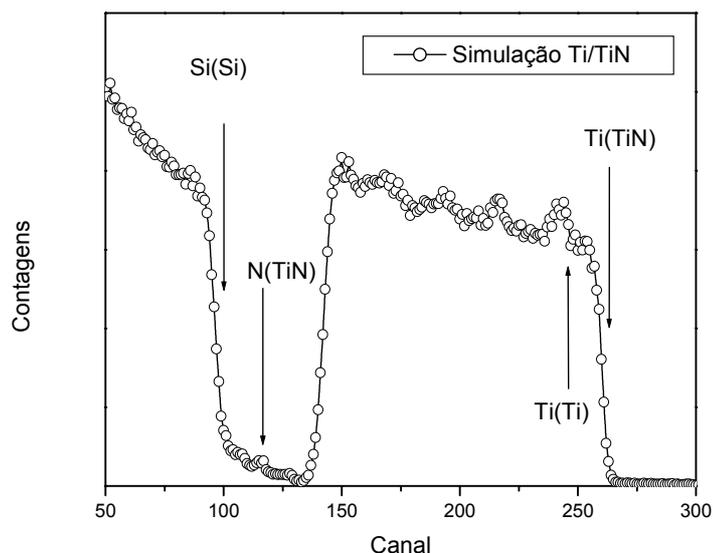


Figura 29: Espectro de RBS usando partículas alfa incidido com energia de 1,5 MeV sobre uma multicamada TiN/Ti depositado por sputtering sobre um substrato de silício.

A leitura da primeira parte do espectro feita da direita para a esquerda, mostra TiN na superfície por volta do canal 280, seguido pela camada de Ti indicada pelo primeiro pico e logo pelos picos e vales representando o Ti e o TiN respectivamente, finalizada por um ultimo pico de Ti por volta do canal 140. As contagens em torno do canal 117 indicam o N contido na camada de TiN da superfície.

A segunda parte do espectro representa o substrato de Si. Através do espectro percebe-se que esta multicamada começa com uma camada de menor concentração (vale-TiN), e termina com uma camada de maior concentração (pico-Ti), o que determina que este possui 10 camadas, sendo 5 de TiN e 5 de Ti.

## 2.5 Difração de raios X (XRD) e Reflectometria de raios X (XRD)

As propriedades dos filmes finos estão intimamente relacionadas com sua estrutura atômica e é necessário um conhecimento detalhado do arranjo atômico para entender o comportamento desses filmes quando comparados ao estado *bulk*. Estas propriedades muitas vezes envolvem o arranjo atômico próximo à superfície, a informação química e a descrição morfológica desta superfície. Nos últimos anos têm sido desenvolvidas várias técnicas experimentais que combinam técnicas de raios X convencionais com sensibilidade à superfícies e também às interfaces. Neste sentido,

o objetivo desta seção é apresentar uma breve revisão da difração de raios X e de refletividade de raios X e mostrar as possibilidades destas técnicas para investigar a estrutura de filmes finos e multicamadas.

A difração de raios X (*X ray diffraction – XRD*) é uma técnica muito usada para diversos tipos de caracterizações envolvendo filmes finos. Fundamentalmente, ela é utilizada para identificar as fases cristalinas presentes nos materiais e avaliar as propriedades estruturais (epitaxia, tamanho de grão, defeitos, entre outras) destas fases.

Esta técnica de caracterização está baseada no fenômeno da difração que ocorre quando uma rede ou obstáculo apresenta uma distância que seja comparável à magnitude do comprimento de onda gerando, conseqüentemente, o espalhamento da onda. Logo após o espalhamento, as ondas sofrem uma interferência, podendo ser construtiva ou destrutiva. A Figura 30 retrata o fenômeno descrito. Os picos tipicamente encontrados em difratogramas de materiais resultam da interferência construtiva entre os raios X que foram espalhados por planos atômicos de cristal.

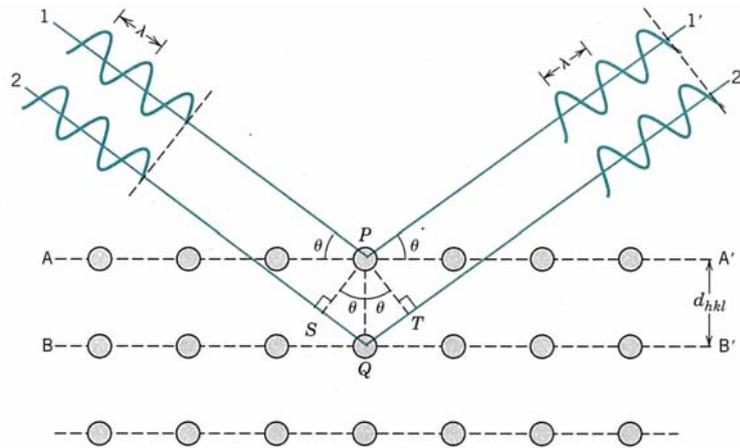


Figura 30: Representação esquemática do fenômeno de difração de uma onda em uma rede atômica.

Os feixes de raios X paralelos, monocromáticos e coerentes 1 e 2, incidem nos planos A – A' e B – B', separados por um espaço interplanar correspondente a uma distância  $d_{hkl}$ , sendo  $h$ ,  $k$  e  $l$  os índices de Miller, com um comprimento de onda  $\lambda$  em um ângulo  $\theta$ . Estes feixes acabam sendo espalhados pelos átomos P e Q da rede cristalina. Os feixes espalhados 1' e 2' sofrem uma interferência construtiva no mesmo ângulo  $\theta$ . Com isso cada fase cristalina terá um ângulo (ou mais) de interferências

construtivas, contruindo-se assim padrões de redes cristalinas para diferentes materiais.

A técnica de XRD também pode medir a tensão interna de um material, bem como determinar perfis de concentração e arranjos atômicos em materiais amorfos. Os equipamentos desenvolvidos e a verificação de outros fenômenos envolvendo raios X permitiu o desenvolvimento de outras técnicas de caracterização baseadas na XRD como a reflectometria de raios X.

A técnica de reflectometria de raios X (XRR) pode ser aplicada na caracterização de revestimentos do tipo multicamada, principalmente na determinação da espessura, na integridade e na periodicidade das camadas depositadas (da ordem de poucos nanômetros) que formam a multicamada.

A geometria de um experimento de refletividade é bastante semelhante a de um experimento de difração usual, porém há uma maior preocupação com a colimação do feixe e com o alinhamento do goniômetro. A principal diferença entre um experimento de refletividade e um de difração é que o momentum transferido na refletividade é tipicamente uma ordem de grandeza menor do que na difração para uma geometria de Bragg-Brentano. Em outras palavras, a faixa angular em um experimento de refletividade é de  $0^\circ$  até  $10^\circ$  em  $2\theta$ , enquanto que para a difração usual é tipicamente de  $10^\circ$  até  $150^\circ$  em  $2\theta$ . Tanto na difração como na refletividade o que se observa é o espalhamento elástico e coerente, ou seja, há uma relação de fase bem definida entre a onda incidente e a onda refletida. Porém, devido à diferença entre o momentum transferido, a razão física pela qual ocorre a interferência construtiva ou destrutiva das ondas refletidas é diferente. Para a refletividade, a interferência ocorre devido a uma variação do potencial de espalhamento (ou densidade).

Obedecendo a Lei de Bragg, a espessura das multicamadas podem então ser medidas através da equação:

$$n \lambda = 2 \Lambda \sin \theta \quad (9)$$

onde  $\Lambda$  é a espessura da multicamada.

### 3 METODOLOGIA

Neste capítulo são descritos os materiais e a metodologia usada, levando em consideração as técnicas de deposição e caracterização dos revestimentos. Nele é possível encontrar especialmente a preparação das amostras, com enfoque na limpeza e preparação das mesmas tanto para a deposição quanto para os ensaios de resistência à corrosão. É apresentado o equipamento de deposição de filmes finos, a forma de produção dos filmes de nitretos de titânio (TiN) bem como os critérios de seleção usados para identificar a condição de deposição e, conseqüentemente, o filme mais adequado para produção das multicamadas resistentes à corrosão.

O método de produção das multicamadas de Ti/TiN com 25, 50 e 75% de TiN é avaliado através de análises usadas para verificar a periodicidade, as propriedades mecânicas e por fim a resistência a corrosão das amostras, apresentando a descrição dos equipamentos e os procedimentos, das respectivas caracterizações: medidas de espessuras – *RBS* e *XRD*; medida de dureza – *IHT* e medida de resistência á corrosão – *Voltametria Cíclica*.

A primeira etapa deste trabalho concentrou-se na escolha do aço a ser utilizado como substrato para os ensaios de corrosão. Para a escolha do aço foram analisados duas amostragens, um lingote de aço ABNT 10B22 e uma chapa de aço ABNT 1020. Foi então escolhida a chapa de aço ABNT 1020, pois seu comportamento ao ataque corrosivo apresentou uma corrosão mais uniforme ao contrario do aço ABNT 10B22, os resultados obtidos serão apresentados no capítulo 4.

As amostras de aço foram então produzidas manualmente a partir de uma chapa de aço ABNT 1020 de 5 mm de espessura. Para cada revestimento foram cortadas duas amostras com dimensões de 1 cm x 1,5 cm.

Para este trabalho foram desenvolvidos novos porta-amostras para o polimento e novos suportes de amostra para o ensaio de corrosão. A Figura 31 mostra o porta-amostras preparado para o polimento o qual permite a fixação de 24 amostras. A Figura 32 mostra o suporte da amostra do equipamento de corrosão.

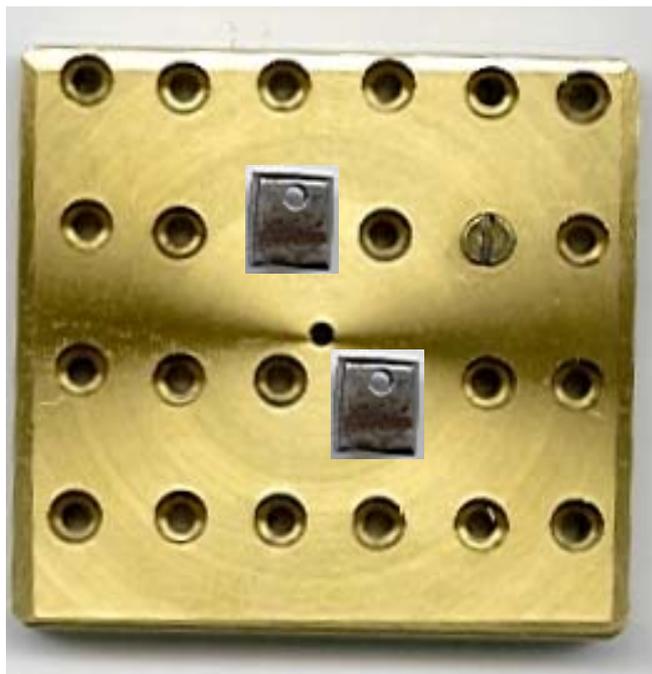


Figura 31: Porta-amostra para polimento e padrão de amostras aço ABNT 1020.

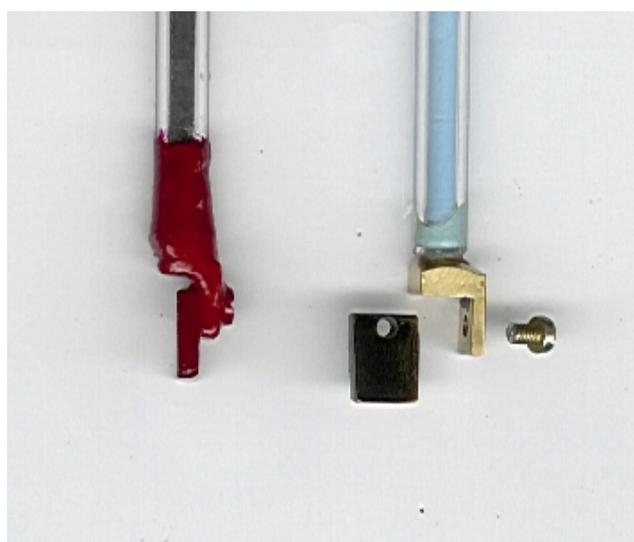


Figura 32: Suportes de amostra para o ensaio de corrosão.

Antes do polimento as amostras de aço foram fixadas no porta amostras e levadas a um forno com temperatura de 300 °C por alguns minutos, sendo resfriadas dentro do forno até a temperatura ambiente, a fim de retirar algum stress interno produzido em seu corte. Os substratos foram polidos mecanicamente até 1 µm com pasta de diamante e até 0,05 µm com solução de sílica coloidal OP-U para materiais ferrosos. A limpeza foi feita em com banho em água destilada / deionizada com ultra-som por 10 minutos.

Para as análises das propriedades mecânicas e RBS foram utilizados principalmente substratos de Si (100), enquanto que para a análise de XRD, lâminas de vidro usadas para microscopia óptica (tipo soda – cal) serviram de substrato. As lâminas de vidro são da marca Knittel Glaser medindo aproximadamente 76 mm x 26 mm e fabricadas na Alemanha. Os substratos de Si (100) foram fornecidos pela empresa Temic Semiconductor afiliada a OKMetic, sendo do tipo P, dopado com Boro, com 525 µm de espessura e resistividade variando entre 17 Ω . cm e 23 Ω . cm. As amostras de silício já apresentam polimento, para cada revestimento foi utilizada uma amostra com dimensões de 2 cm x 2,5 cm. A limpeza do silício e do vidro foi realizada segundo o seguinte procedimento:

Banho em Solução Nitrocromica;

Banho em água destilada / deionizada;

Banho em acetona P.A.;

Banho em água destilada / deionizada;

em todas as etapas sob ultra-som durante 10 minutos, por fim foram secas com soprador de ar quente.

Todos os substratos foram limpos momentos antes de serem colocados na câmara de deposição. Após a etapa de limpeza os substratos foram montados no porta-amostras da câmara, onde receberam um jato de Hélio para remover partículas de poeira da superfície. Após a montagem, a câmara de deposição foi evacuada no mínimo por doze horas. Em todos estes procedimentos foram utilizados mascara e luvas, e as amostras foram sempre manuseadas com pinça.

O sistema de vácuo utilizado é dinâmico, baseado no bombeamento constante e na injeção dos gases que auxiliaram a deposição dos filmes finos. A Figura mostra o equipamento de deposição de filmes finos, *magnetron sputtering*, instalado em uma sala limpa do tipo P4 com controle de partículas, menos de 10000 partículas.m<sup>-3</sup>, localizado no laboratório GEPSI da PUCRS.

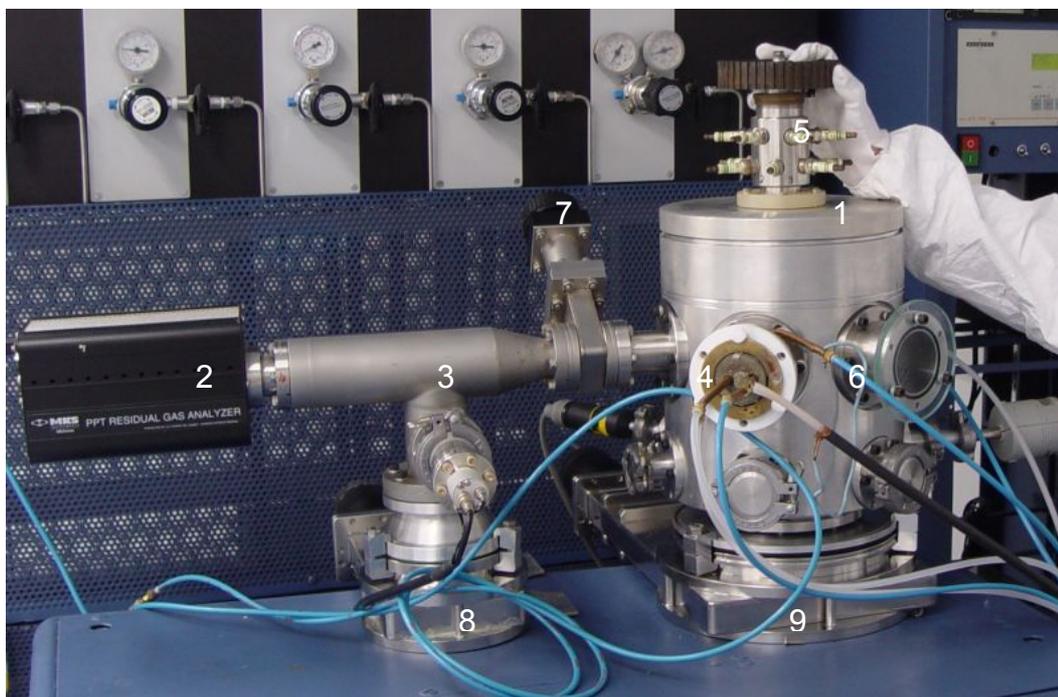


Figura 33: Equipamento de vácuo utilizado. Em 1, câmara de deposição de filmes finos, em 2, QMG - analisador de gás residual, em 3, câmara diferencial de vácuo, em 4, magnetrons, em 5, girador do porta amostra, em 6, visor das amostras, em 7, 8 e 9, válvulas gaveta.

O sistema é composto por uma câmara cilíndrica de alumínio medindo 200 mm de diâmetro e 300 mm de altura. O analisador de gás residual - QMG esta situado estrategicamente em uma câmara de vácuo diferencial, de modo que os gases são levados da câmara de deposição ao QMG devido à diferença de pressão.

Todo o sistema foi desenvolvido para que as amostras executem um movimento de rotação dentro da câmara permitindo a deposição seqüencial dos materiais. O porta-amostras possui geometria hexagonal que permite a deposição em seis regiões diferentes, com uma região de deposição de aproximadamente oito centímetros por posição.

Um medidor do tipo Pirani é usado para controlar a pressão de trabalho da câmara de deposição e outros dois medidores do tipo Penning são responsáveis pelas leituras dos valores de pressão de base da câmara do QMG e da câmara de

deposição. O sistema completo possui duas bombas turbomoleculares com velocidade de bombeamento de 150 l/s ligada ao QMG e outra ligada à câmara de deposição. Em cada bomba turbomolecular esta acoplada uma bomba mecânica de vácuo primário. Uma descrição mais completa do sistema de deposição pode ser encontrada nos trabalhos [TENTARDINI 2000, MARCONDES 2003 e BLANDO 2005].

O sistema hexagonal do porta-amostra possibilitou que fosse feito quatro multicamadas por dia de deposição. Durante a deposição dos filmes sempre se manteve duas posições livres, 3 e 6, para que se pudesse condicionar o plasma antes de cada camada, principalmente a razão dos gases Ar/N<sub>2</sub> na produção do TiN. A Figura 34 mostra a disposição dos substratos acomodados no porta amostras.

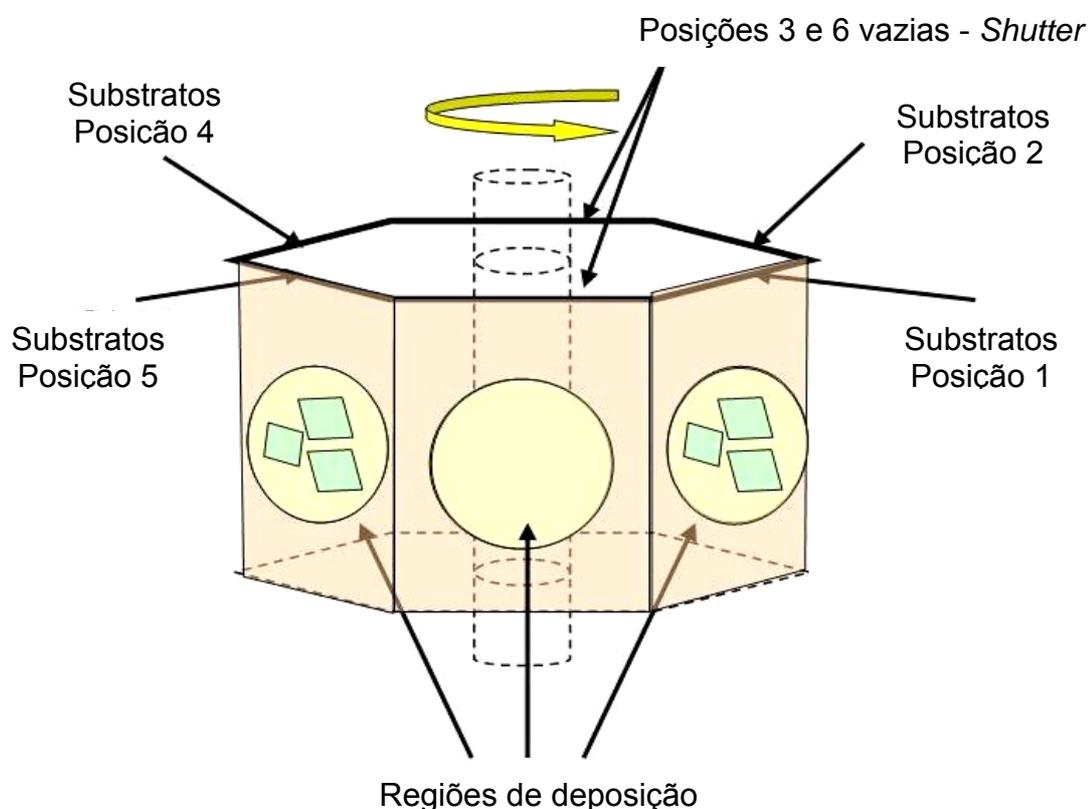


Figura 34: Posicionamento dos substratos no porta-amostra.

Foram utilizados dois *magnetrons* com alvos independentes de titânio, um para deposição do metal e outro para deposição do nitreto, em cada um foi ligado uma fonte DC Advanced Energy, modelo MDX 500. Para a produção destes revestimentos foram usados alvos de alta pureza 99,995 % e atmosferas de argônio e nitrogênio com grau de pureza 6.0. A pressão de base foi sempre menor que  $3 \cdot 10^{-4}$  Pa e em cada início de deposição os alvos eram ligados durante 10 minutos (*pré-sputtering*), a

fim de limpar a superfície e para que a temperatura do alvo não variasse a taxa de deposição no início da deposição. Para que possibilitasse um melhor controle na confecção das multicamadas foram utilizadas, além das válvulas-agulha, válvulas solenóides do tipo normalmente fechada na entrada dos gases Ar e N<sub>2</sub> da câmara.

As amostras de TiN foram produzidas de modo reativo, isto é, usando um alvo de titânio e uma atmosfera de argônio e nitrogênio. Diferentes tipos de filmes de TiN foram produzidos de acordo com a relação da razão Ar/N<sub>2</sub> sendo elas 11, 12 e 13, juntamente com a aplicação de uma tensão de *bias* para cada uma delas. As pressões parciais de argônio e nitrogênio foram controladas e registradas pelo analisador de gás residual QMG 200 – MKS, permitindo que a razão entre as quantidades presentes de gás durante a deposição fosse obtida. O uso da razão justifica-se pela possibilidade ainda maior de controle das pressões parciais de gás presentes na câmara, evitando problemas de variações das pressões. Este procedimento possibilita a reprodução das condições de uma determinada deposição de um mesmo revestimento de maneira mais adequada. O uso de tensão de *bias* permitiu a verificação de diferentes taxas de deposição do TiN, bem como a formação de estruturas diferenciadas em relação a formação do nitreto. Os valores de tensão de *bias* usados foram + 100 V e – 100 V, para cada uma das razões de Ar/N<sub>2</sub>. Dentre os filmes de TiN produzidos foi escolhidos os que apresentaram melhores resultados frente as caracterizações tribocorrosivas realizadas. Os resultados obtidos serão apresentados no capítulo 4.

Os filmes finos de TiN foram caracterizados por diversas técnicas a fim de avaliar principalmente sua estrutura, estequiometria e resistência à corrosão. Análises de reação nuclear foram usadas para verificar a estequiometria das amostras produzidas, maiores informações quanto às técnicas de caracterização e condições de deposição destas amostras (TiN) podem ser obtidas na referência [FEIL et Alli 2005].

As caracterizações das amostras monolíticas permitiram escolher o filme de TiN ideal segundo os critérios da resistência a corrosão ao longo do tempo. De acordo com estes resultados as multicamadas passaram então a ser produzidas. Entre os

revestimentos de TiN estudados foi escolhido o de razão 11, sem aplicação de bias, para confecção das multicamadas.

Tabela 3 Projeto das famílias de proporções das multicamadas.

Amostra	$t_{TiN}$ [nm]	$t_{Ti}$ [nm]	$\Lambda$ [nm]	Número de camadas	Espessura Estimada [nm]
T 75 (1)	3	1	4	257	513
T 75 (2)	6	2	8	129	514
T 75 (3)	12	4	16	65	516
T 75 (4)	18	6	24	45	534
T 75 (5)	38	12	50	23	512
T 75 (6)	75	25	100	11	525
T 50 (1)	2	2	4	257	514
T 50 (2)	4	4	8	129	516
T 50 (3)	8	8	16	65	520
T 50 (4)	12	12	24	45	540
T 50 (5)	25	25	50	23	525
T 50 (6)	50	50	100	11	550
T 25 (1)	1	3	4	257	515
T 25 (2)	2	6	8	129	518
T 25 (3)	4	12	16	65	524
T 25 (4)	6	18	24	45	546
T 25 (5)	12	38	50	23	538
T 25 (6)	25	75	100	11	575

Os revestimentos do tipo multicamada de filmes finos foram depositados com espessuras da ordem de poucos nm para cada proporção usada.

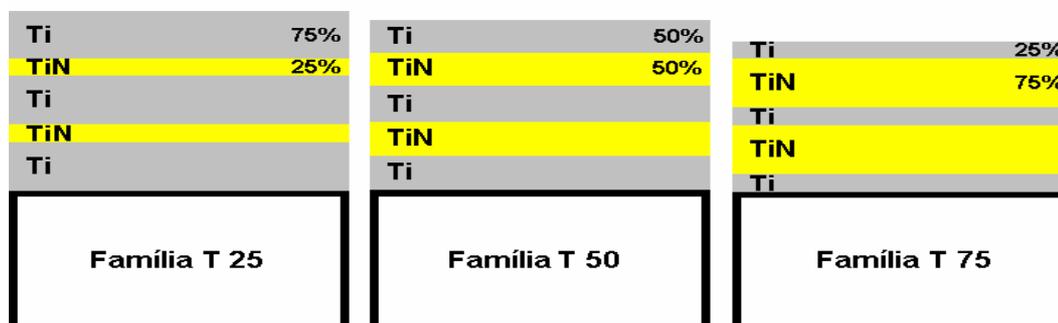


Figura 35: Famílias de proporções das multicamadas.

Foram usadas três proporções diferentes para cada família de multicamadas, 25 50 e 75%, visando a formação de multicamadas binárias. Para cada família de proporção foram feitos seis  $\Lambda$  diferentes. As proporções projetadas para este trabalho são mostradas na Tabela 3.

O Ti sempre foi posicionado no início e no final dos revestimentos, a Figura 35 ilustra um esquema das multicamadas processadas neste trabalho. A Tabela 4, retrata quais foram as condições de deposição das multicamadas.

Tabela 4: Parâmetros usados na deposição das multicamadas.

Alvos	Filme	Razão Ar/N	Potência [W]	Pressão de Trabalho [ $10^{-1}$ .Pa]	Tensão [V]	Taxa de Deposição [nm/mim]	Substratos
Ti 1	TiN	11	100	1,5	413-415	10,3	Si (100)
Ti 2	Ti	-	50	1,3	350-370	12,8	Aço 1020

Os valores de potência aplicados para cada alvo foram diferentes, pois foi necessário usar taxas de deposição que possibilitassem alternar as camadas para metal e nitreto. O analisador de gás residual QMG foi usado durante todos os processos de deposição. Todo o processo de confecção das multicamadas foi feito no mesmo mês de forma continua.

Os revestimentos foram submetidos simultaneamente às técnicas de caracterização que permitiram verificar e caracterizar a estrutura dos revestimentos tipo multicamadas. As técnicas RBS e XRR foram aplicadas especialmente para avaliação da formação de uma estrutura periódica, o que caracteriza um revestimento tipo multicamada, e também para avaliação da espessura total do filme depositado. O IHT possibilitou a avaliação da dureza e módulo de elasticidade, e por fim os ensaios corrosivos que avaliaram a resistência ao ataque corrosivo das multicamadas depositadas.

As medidas de RBS foram realizadas no laboratório Implantador de Íons da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). Foi utilizado o acelerador de partículas Tandatron e um feixe de partículas alfa com energia entre 1,2 a 2,0 MeV calibrados para cada amostra com um padrão de Au. Os revestimentos obtidos foram analisados com valores de ângulo de incidência correspondentes a  $0^\circ$ ,  $50^\circ$  e  $70^\circ$ , a fim

de avaliar a espessura total do revestimento e o comportamento estrutural das multicamadas, isto é, a formação de uma estrutura periódica. As partículas  $\alpha$  retroespalhadas foram detectadas em um ângulo de  $165^\circ$  em relação ao feixe incidente. Foram realizadas simulações usando o programa RUMP, baseados nos dados experimentais de deposição.

A caracterização por XRR foi executada no difratômetro de raios X pertencente ao Instituto de Física da UFRGS, com varredura do tipo  $\theta - 2\theta$  (Bragg – Brentano), usando a radiação  $K\alpha$  (Cu). A obtenção dos períodos de modulação das amostras com comprimento de onda  $\Lambda$  pequeno foi realizada por meio do método de refletividade de raios X, para ângulos variando entre  $0,2^\circ$  e  $6,0^\circ$ , com uma geometria de feixes paralelos, em passos de  $0,02^\circ$  com 2 s por passo. Esta geometria possibilita uma análise precisa de filmes finos, formando um espectro baseado nas interfaces entre as camadas dos materiais que formam o revestimento. Assim, o comportamento estrutural das multicamadas depositadas foi avaliado pelos padrões periódicos correspondentes aos picos das interferências construtivas descritas pela Lei de Bragg, levando em consideração o valor médio do coeficiente de refração médio apropriado para as amostras. As espessuras dos revestimentos foram avaliadas de acordo com uma combinação dos tempos de deposição de cada material e a sua correspondência com o comportamento de variação da espessura obtido para as amostras de acordo com as técnicas de RBS e XRR. A espessura total dos revestimentos é obtida pelo cálculo do número de interfaces multiplicado pelo período de modulação de cada amostra simulada pelo programa RUMP [DOOLITTLE 1995]. A estrutura das amostras monolíticas foi analisada em um equipamento Siemens de difração de raios X com variação de ângulo tipo  $\theta-2\theta$  (Bragg – Brentano) usando uma varredura convencional e feixe de energia  $K\alpha$  (Cu), no Instituto de Física da UFRGS.

As propriedades mecânicas das multicamadas foram medidas usando um nanodurômetro Fischerscope HV100. Nas avaliações dos testes instrumentados de dureza foram feitas no mínimo 10 medidas válidas aplicando-se 10 mN de carga. Cada ciclo carga – descarga foi configurado com um intervalo de tempo de 80 s no total (40 s para carga e 40 s para a descarga) garantindo um contato adequado entre indentador e amostra. As indentações máximas permitidas nas amostras não excederam 20 % do valor de espessura total do filme, a fim de evitar a influência do

substrato nas propriedades do revestimento [KRELING 2006, BLANDO 2005]. Foi usado um indentador do tipo Berkovich em todas as medidas, os valores de dureza e módulo de elasticidade do filme foram obtidos de acordo com as técnicas definidas na norma ISO 14577. Os resultados de dureza e do módulo de elasticidade aparecem em um mesmo gráfico a fim de comparar os efeitos das proporções da camada cerâmica entre todas amostras. Outra das comparações usada foi a razão  $H/E$  proporcional a resposta do revestimento à aplicações tribológicas.

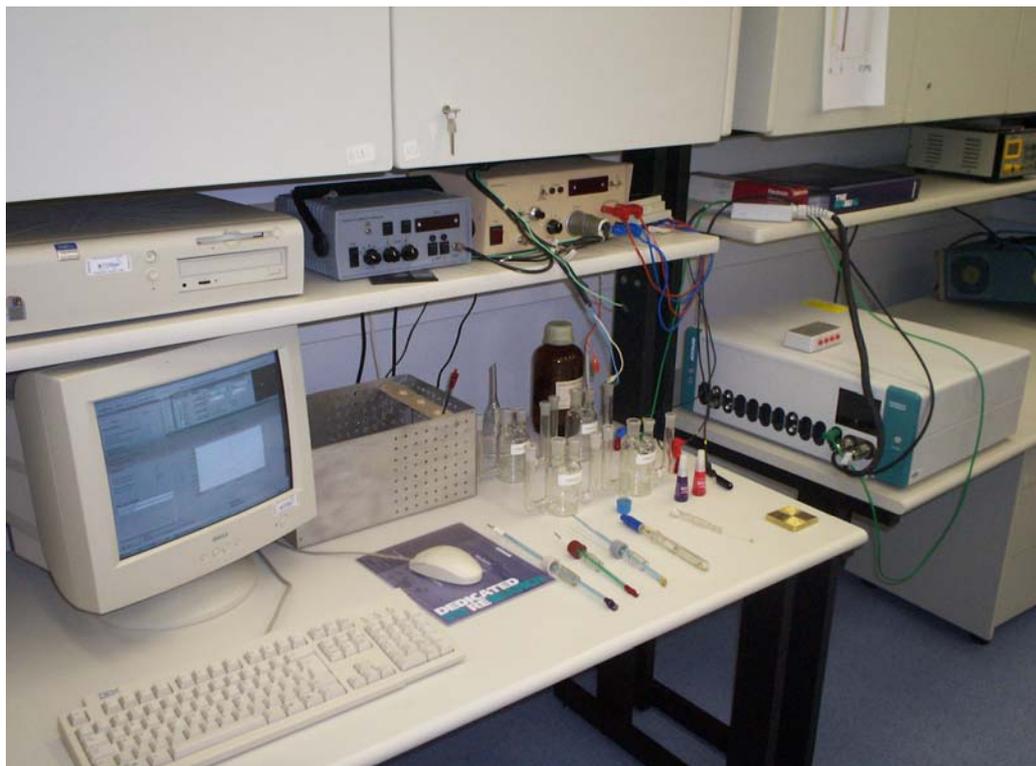


Figura 36: Laboratório de corrosão – GEPSI.

Os ensaios de corrosão foram realizados através da técnica de Voltametria Cíclica utilizado-se os equipamentos disponíveis no laboratório de corrosão do GEPSI, localizado no parque tecnológico da PUCRS (Tecnopuc). A Figura 36 mostra o laboratório de corrosão.

As amostras de aço 1020, aço 10B22 e as monolíticas revestidas com TiN, foram medidas aplicando-se um potencial variando de -1200 mV à +1200 mV (SCE) com uma velocidade de varredura de  $10 \text{ mV.s}^{-1}$  no equipamento de medida da marca EG&G Modelo 362–*Scanning Potentiostat*. A aquisição de dados é feita através de uma interface serial e manipulada por um software, FieldChart, a Figura 37 mostra uma fotografia deste equipamento.

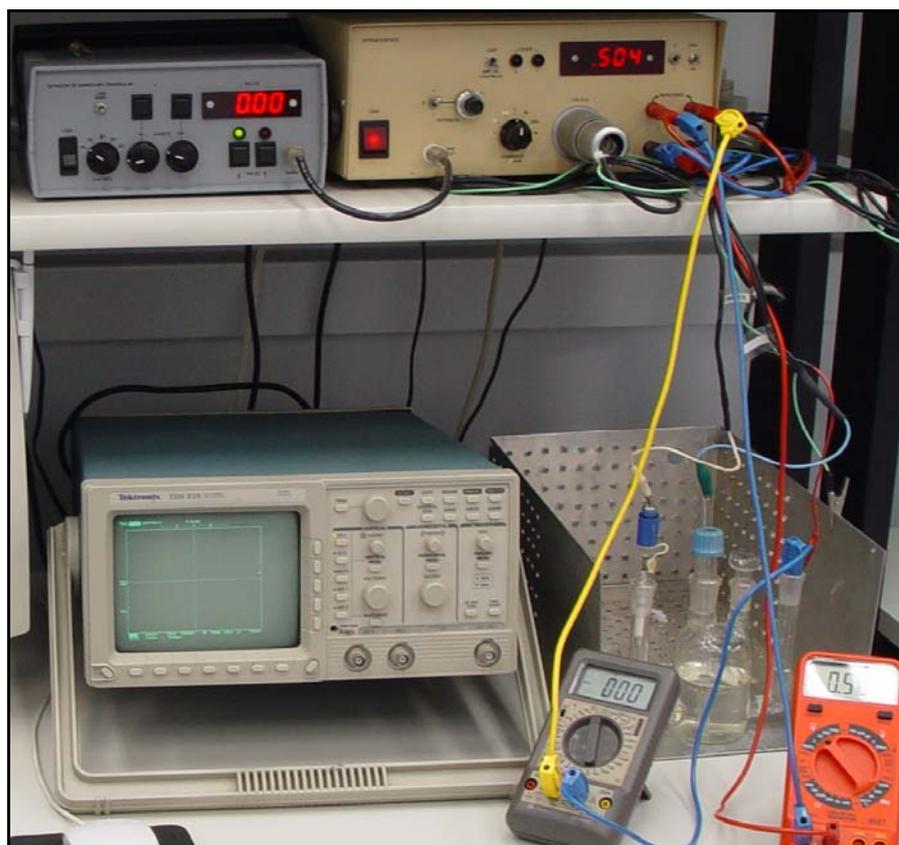


Figura 37: Equipamento de corrosão 362–*Scanning Potentiostat*.

As amostras de multicamadas foram medidas aplicando-se um potencial variando de -1200 mV à +1200 mV (SCE) com uma velocidade de varredura de  $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , no equipamento de medida da marca AUTOLAB Modelo PGSTAT 302. A aquisição de dados é feita automaticamente através do software do próprio equipamento oferecendo melhor precisão e agilidade no processamento de dados, a Figura 38 mostra uma fotografia deste equipamento. O equipamento foi recentemente adquirido pelo laboratório, portanto os resultados dos revestimentos monolíticos foram feitos no equipamento 362–*Scanning Potentiostat*, em função do comportamento das amostras através do número de ciclos (30 ciclos por amostra), e os resultados adquiridos para as multicamadas feitas no equipamento AUTOLAB Modelo PGSTAT 302, foram adquiridos em um único ciclo, porem com baixa velocidade de varredura a fim de se detalhar as reações no decorrer do ciclo, estes serão mostrados em função do  $I_{crit}$ , comparando-os entre as multicamadas.

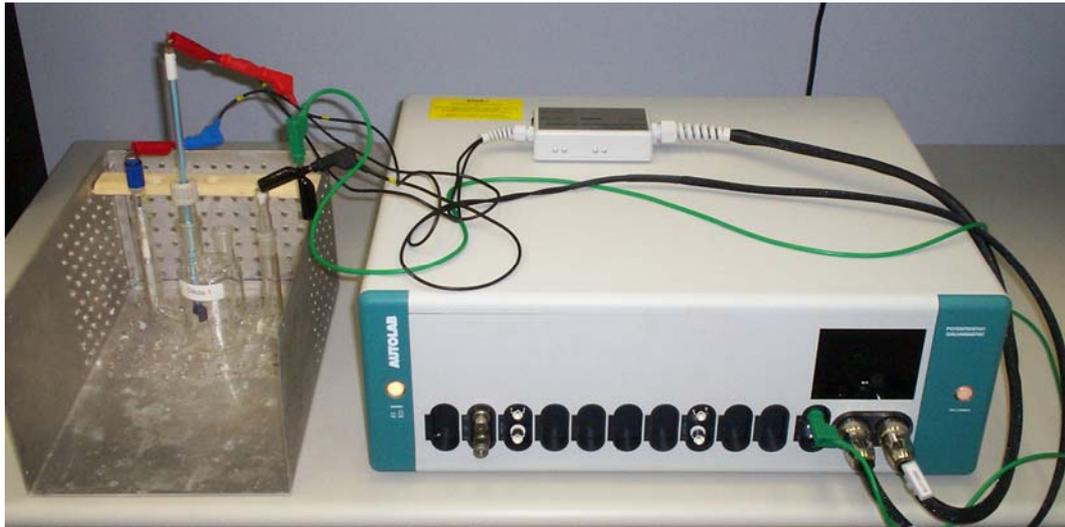


Figura 38: Equipamento de corrosão AUTOLAB Modelo PGSTAT 302

A Figura 39 mostra o modelo de célula de corrosão utilizada neste trabalho, bem como os eletrodos: contador (fio de platina), e referência (calomelano). O eletrólito utilizado foi uma solução tampão de ácido acético e acetado de sódio, com pH 5.6.

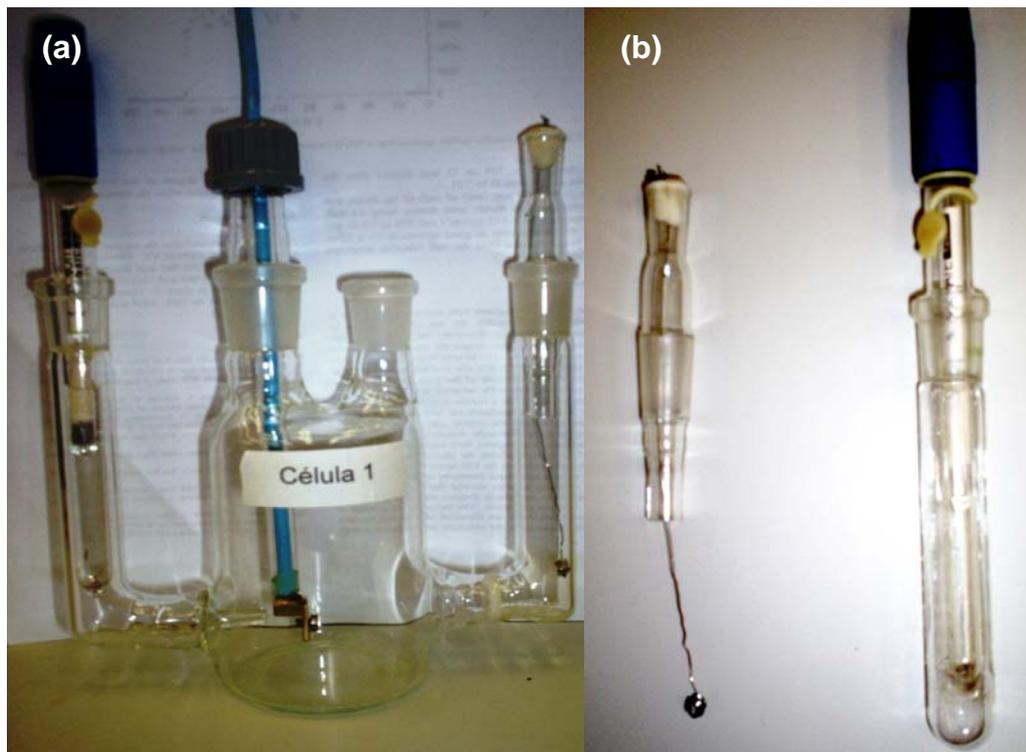


Figura 39: Célula de corrosão, eletrodo de platina e calomelano.

## 4 RESULTADOS

Neste capítulo serão apresentados alguns dos resultados obtidos neste trabalho, levando em consideração principalmente a deposição dos revestimentos e obtenção de informação quanto às suas propriedades corrosivas.

### 4.1 Amostras de aço ABNT 1020 e ABNT 10B22

Os critérios escolhidos para seleção do aço que seria usado para produzir os revestimentos foram: a resposta uniforme frente à corrosão obtido através da corrente crítica de dissolução do ferro feita nos testes de voltametria cíclica e a análise superficial das amostras após a corrosão.

O ensaio de voltametria cíclica do aço ABNT 1020 mostrou que a  $i_{crt}$  do primeiro ciclo foi igual a  $4,59 \text{ mA.cm}^{-2}$ , e que com o passar dos ciclos a  $i_{crt}$  foi aumentando gradualmente. Este comportamento frente ao ensaio indica que o aço ABNT 1020 possui características de uma corrosão uniforme. A Figura 40 mostra um gráfico onde aparecem os cinco primeiros ciclos (de ida) de corrosão feitos no aço 1020. A análise superficial feita após a corrosão, mostrou que não existem pontos de corrosão localizada, a Figura 41 mostra uma micrografia ao aço 1020 feita a partir do MEV modo SE após a corrosão, no detalhe, aparece a superfície em modo BSE, mostrando que não há pites ou, outros pontos de corrosão localizada. Visualmente a amostra modificou-se, de modo que antes a superfície apresentava-se pólida refletindo os raios como um espelho, e após a corrosão a superfície ficou opaca mostrando alguma rugosidade no superfície.

### Aço ABNT 1020

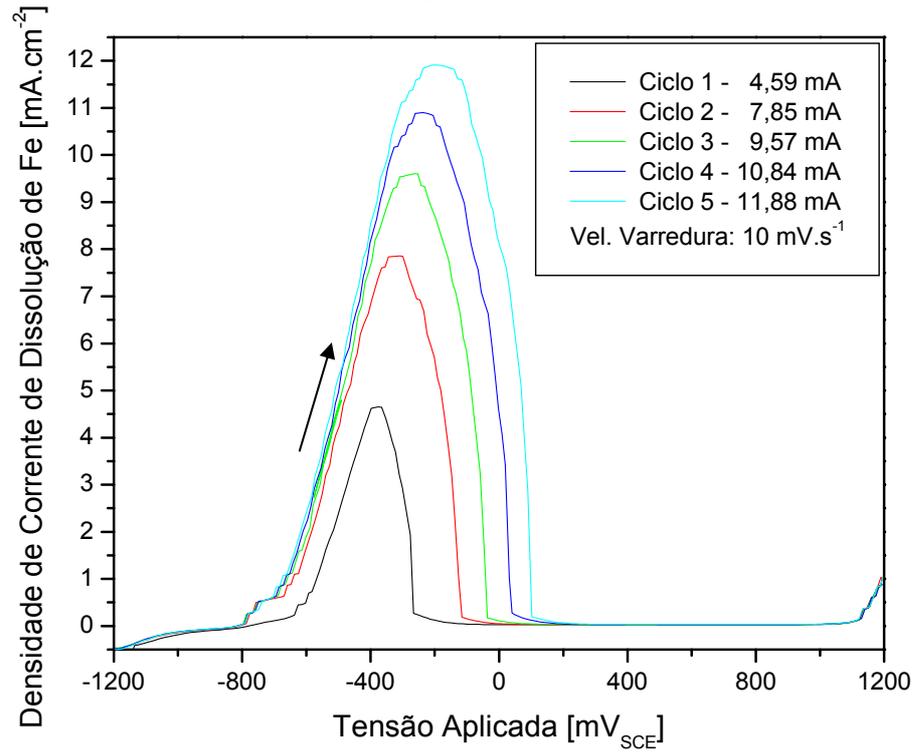


Figura 40: Gráfico mostrando o comportamento do aço ABNT 1020 ao longo dos cinco primeiros ciclos de corrosão.

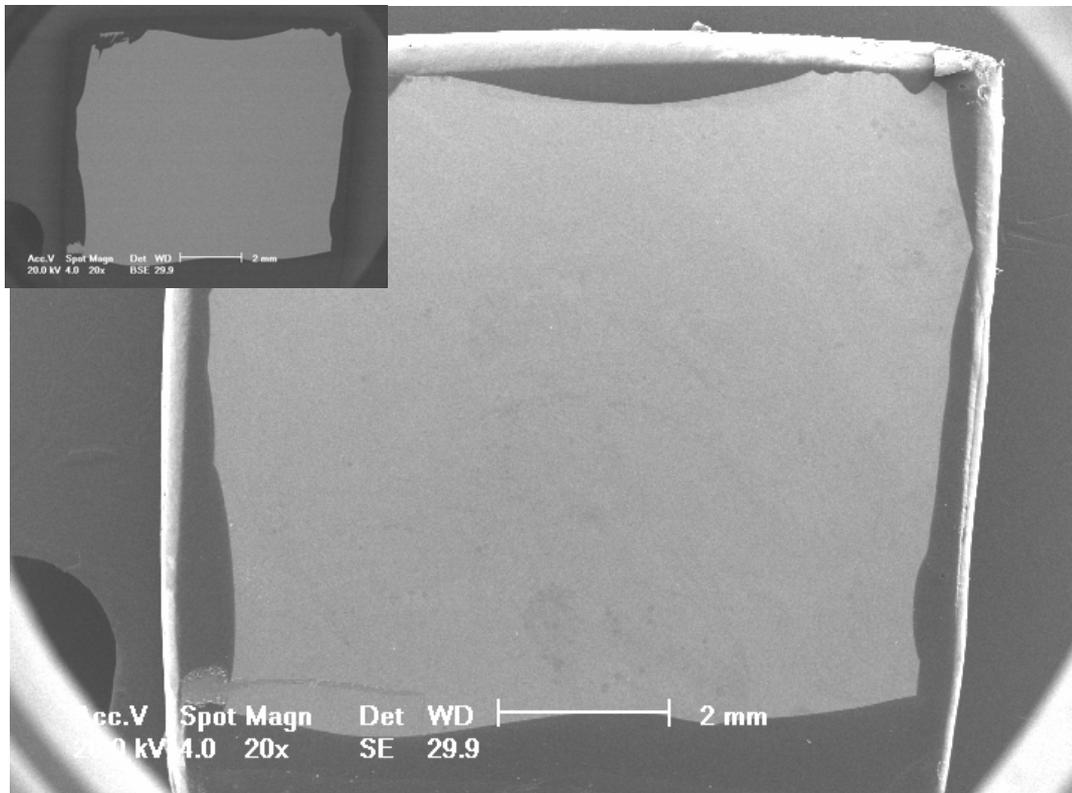


Figura 41: Superfície da amostra de aço após corrosão.

O aço ABNT 10B22 apresentou  $i_{crit}$  igual a  $3,19 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  no primeiro ciclo, resultado este aparentemente indicando uma menor corrosão comparada com o aço ABNT 1020, porém, o aço ABNT 10B22 possui elementos de liga em sua estrutura que são responsáveis pelo sua auto proteção, ou auto-passivação. Este comportamento pode ser observado no gráfico da Figura 42, onde o resultado do ensaio de corrosão por voltametria cíclica mostrou que ao longo dos cinco ciclos a  $i_{crit}$  obteve uma diminuição.

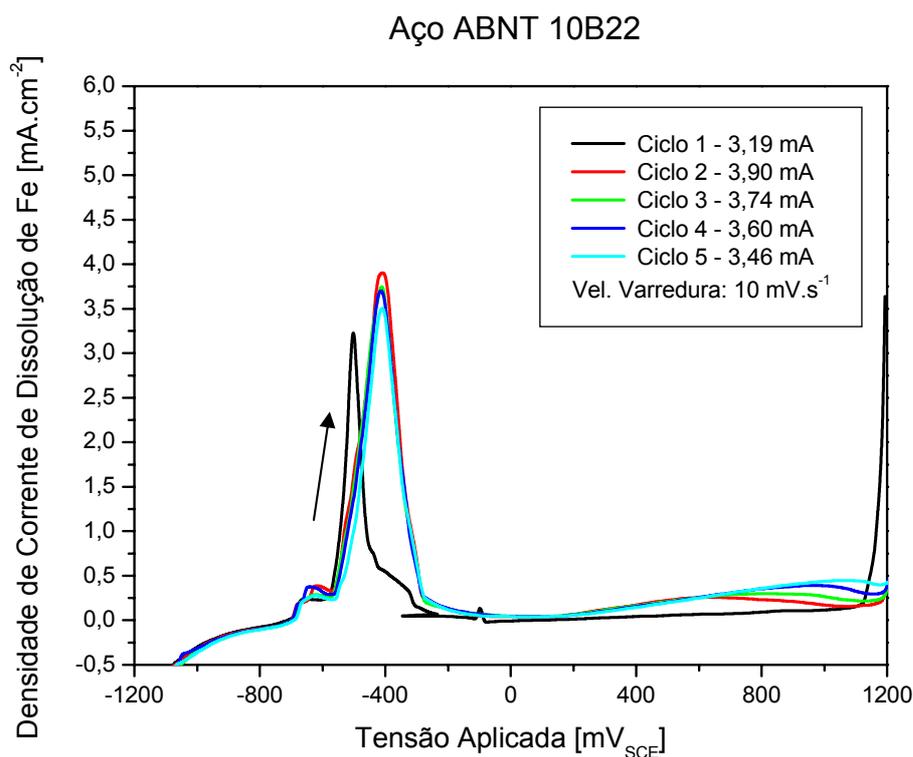


Figura 42: Gráfico apresentando os cinco primeiros ciclos de corrosão do aço 10B22.

A Figura 43 mostra a superfície do aço ABNT 10B22, após cinco ciclos de corrosão. No detalhe é possível ver uma fina película protetora ao lado da corrosão localizada.

Como o objetivo deste trabalho é a avaliação do comportamento da corrosão das multicamadas, o aço ABNT 1020 foi escolhido devido ao seu comportamento nos ensaios de corrosão ter se apresentado de forma uniforme.

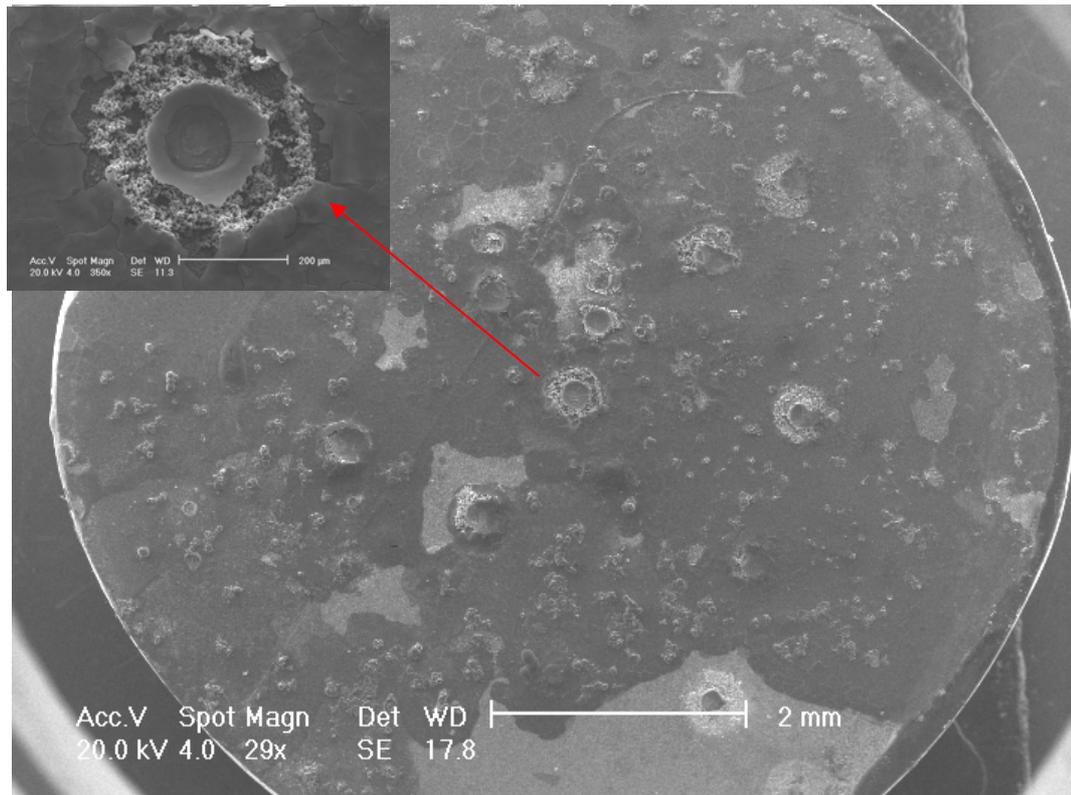


Figura 43: Corrosão: Aço 10B22 depois de ser corroído.

## 4.2 Amostras monolíticas de nitreto de titânio (TiN)

Os critérios escolhidos para seleção dos filmes de TiN que seriam usados para produzir as multicamadas foram a estrutura obtida e a resposta frente a corrosão, destacando-se especificamente os valores de  $i_{crt}$  menos elevados, e os que apresentaram melhor comportamento ao passar dos ciclos.

As amostras de TiN produzidas, bem como detalhes das suas deposições, tais como, tensão de *bias*, as razões  $P_{Ar}/P_{N_2}$  e N/Ti e espessura dos filmes são apresentadas na Tabela 5 de acordo com a referência [FEIL ET ALLI 2005].

A primeira avaliação realizada nas amostras de TiN foi simplesmente visual, com o objetivo de verificar a cor apresentada pelo revestimento. Elas sempre apresentaram uma cor dourada em todas as condições de deposição realizadas, a qual é tipicamente encontrada nestes revestimentos.

Tabela 5: Definição das amostras de TiN de acordo com a tensão de *bias* aplicada, razão  $P_{Ar} / P_{N_2}$ , razão N / Ti e espessura *total*.

Nome das Amostras	Tensão de <i>Bias</i> [V]	Taxa de deposição [nm/s]	$P_{Ar} / P_{N_2}$	N / Ti	<i>t</i> [nm]
TiN_R11	0	0,27	11	0,82	530
TiN_R12	0	0,25	12	0,84	550
TiN_R13	0	0,28	13	0,81	520
TiN_R11(+)	+ 100	0,49	11	0,67	520
TiN_R12(+)	+ 100	0,40	12	0,77	410
TiN_R13(+)	+ 100	0,47	13	0,70	450
TiN_R11(-)	- 100	0,12	11	0,81	330
TiN_R12(-)	- 100	0,14	12	0,89	330
TiN_R13(-)	- 100	0,13	13	0,83	480

A Figura 44 apresenta espectros de XRD dos filmes R11, R11(+) e R11(-), depositados sobre vidro tipo soda-cal onde podemos observar diferenças nos picos de difração em função da polarização.

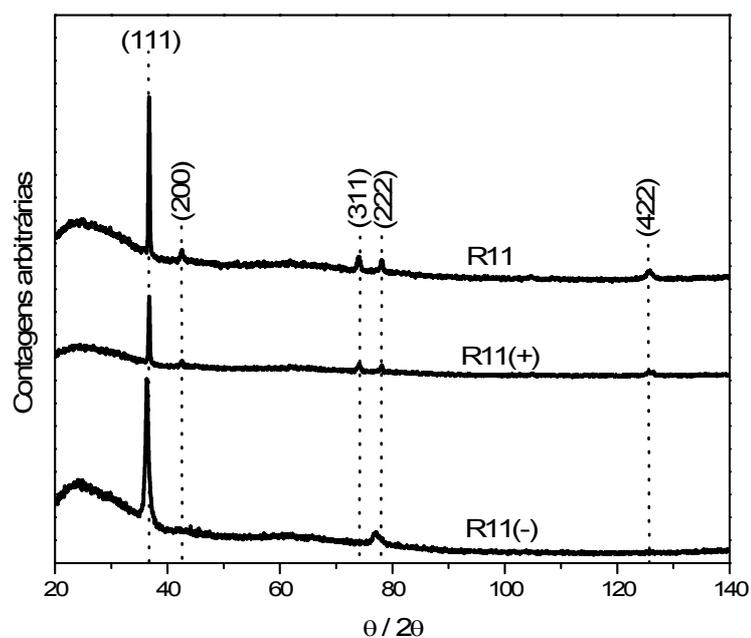


Figura 44: Espectros de XRD de TiN depositados com e sem aplicação de *Bias* para a razão  $Ar/N_2 = 11$ .

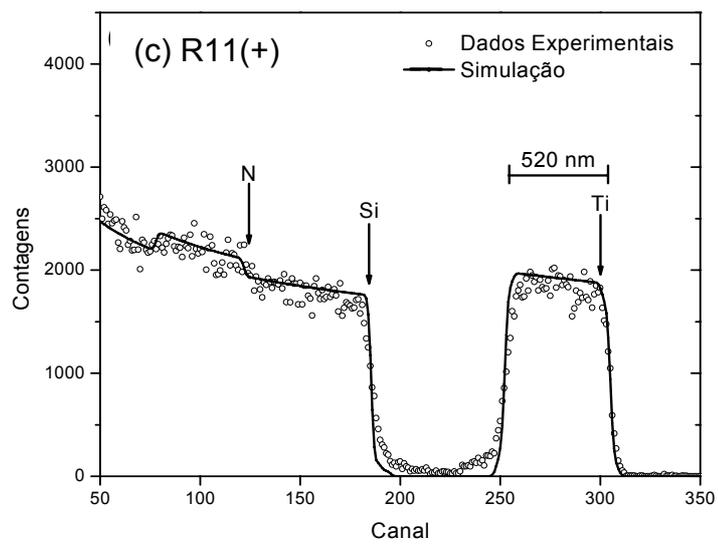
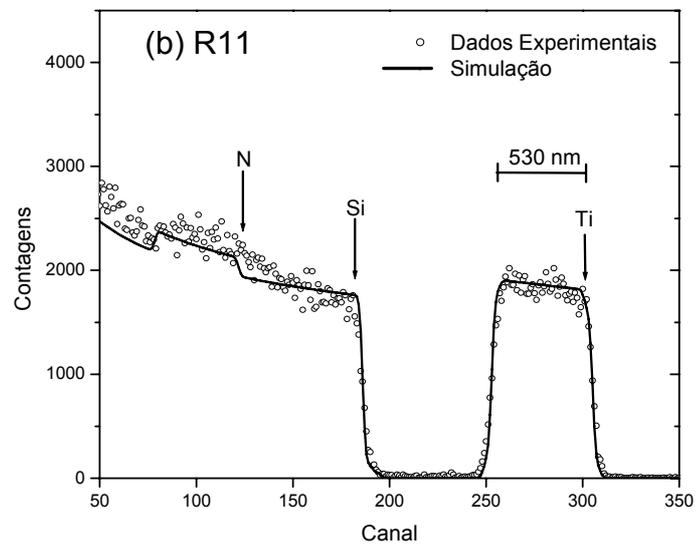
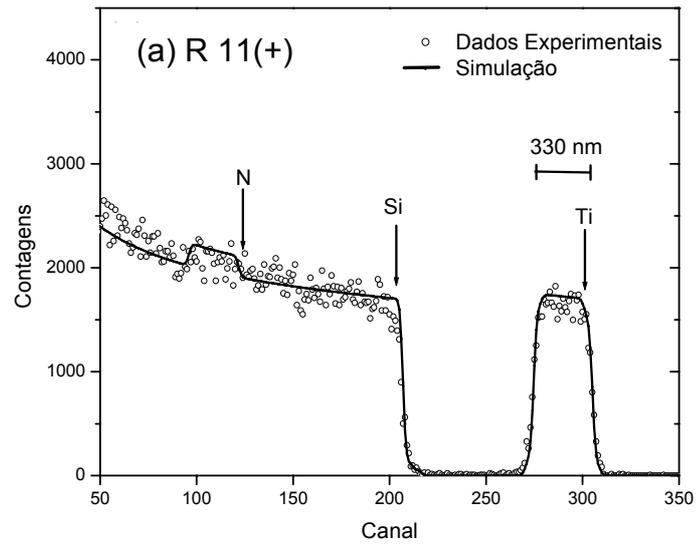


Figura 45: Espectros de RBS dos filmes de TiN, onde (a) corresponde a amostra R11(+), (b) a R11 e (c) a R11(-).

Os picos dos filmes R11(+) e R11 estão localizados em  $36,80^\circ$ ,  $42,61^\circ$ ,  $74,19^\circ$ ,  $78,07^\circ$  e  $125,87^\circ$ , que correspondem aos planos de crescimento (111), (200), (311), (222) e (422). Com a utilização de *Bias* (-), ocorre um deslocamento dos picos de difração para  $36,15^\circ$  e  $77,04^\circ$  a qual pode estar relacionada com o aumento na taxa de deposição dos filmes depositados, implicando em uma maior energia dos íons em direção ao substrato.

A Figura 46 mostra os gráficos da  $I_{crit}$  em função dos ciclos de corrosão para as amostras de aço ABNT 1020 revestidas com TiN.

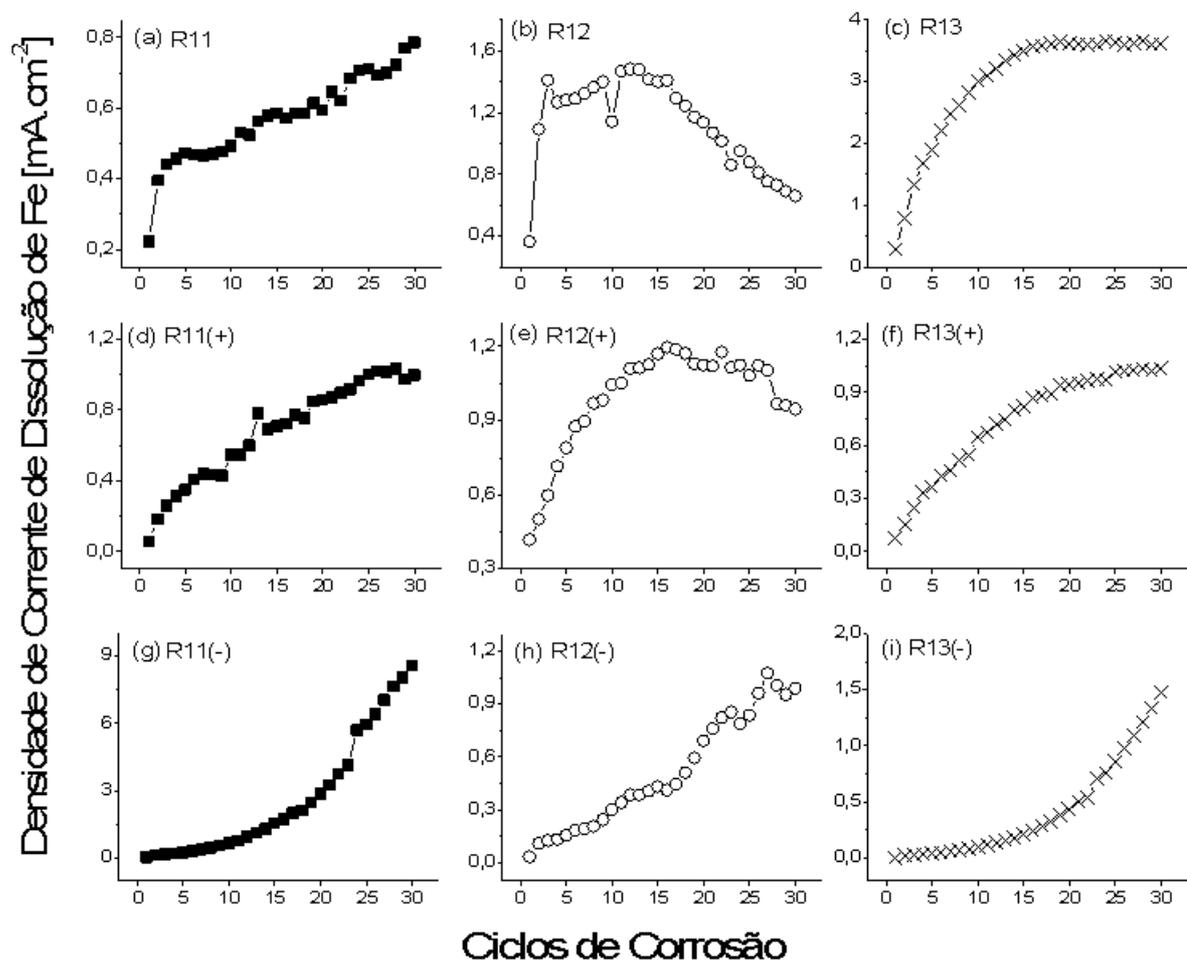


Figura 46: Análises dos 30 primeiros ciclos de voltametria cíclica das amostras de Aço ABNT 1020 com revestimentos de TiN. (■) Referem-se a razão Ar/N<sub>2</sub> = 11, (○) razão Ar/N<sub>2</sub> = 12 e (×) razão Ar/N<sub>2</sub> = 13. (a), (b) e (c) são revestimentos de TiN com *Bias* de 0 V. (d), (e) e (f) aplicação de *Bias* de + 100 V enquanto que, (g), (h) e (i) correspondem a aplicação de *Bias* de - 100 V.

O comportamento da  $I_{crit}$  ao longo dos ciclos sugere uma melhor resistência inicial dos filmes depositados com aplicação *Bias* (-), pois a taxa de aumento da

corrente de corrosão ocorre de maneira lenta nos primeiros ciclos, crescendo em seguida de forma exponencial, como pode ser observado na Figura 46 (g,h,i) referente as amostras R11(-), R12(-) e R13(-) respectivamente. Observa-se nas amostras R12, R13, R11(+), R12(+) e R13(+), referentes à Figura 46 (a,b,c e d,e,f) respectivamente, um comportamento oposto, onde a  $I_{crit}$  cresce de maneira rápida no início do processo até atingir um patamar onde a dinâmica do processo de corrosão ocorre quase de maneira estática.

A amostra R12, na Figura 46 (b), mostra um comportamento diferente em relação às outras amostras. A evolução da  $I_{crit}$  em função dos ciclos tende a diminuir com o passar do tempo, indicando a tendência à passivação  $I_p$ , desta amostra. A baixa densidade da amostra R12 ( $N/Ti = 0,44$ ) acarreta um maior número de ligações metálicas e uma diminuição nas ligações do tipo covalente, possibilitando a formação de  $TiO_2$  com o passar dos ciclos de corrosão.

Particularmente a amostra R11 apresenta comportamento linear. Entre o primeiro e o segundo ciclo há um salto na  $I_{crit}$ , neste momento provavelmente o revestimento rompeu em algumas pequenas fissuras e logo após teve um comportamento linear ao longo dos ciclos. Esta foi escolhida para a confecção das multicamadas, pois apresenta menor  $I_{crit}$  ao fim dos 30 ciclos de corrosão.

### 4.3 Amostras monolíticas de titânio (Ti)

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos para a taxa de deposição, a estrutura cristalina, as propriedades mecânicas e corrosivas dos filmes finos monolíticos de Ti.

A taxa de deposição do titânio analisada foi de  $12,8 \text{ nm.mim}^{-1}$ . A Figura 47 mostra medidas de RBS com um feixe de partículas alfa de 2 MeV com incidência normal a superfície ( $\theta = 0^\circ$ ), sendo que as partículas retroespalhadas foram detectadas a um ângulo de  $165^\circ$  em relação à amostra.

Na Figura 47 pode-se observar o filme de titânio monolítico depositado sobre aço e sobre o silício (100), é possível perceber que a espessura do Ti sobre o aço é



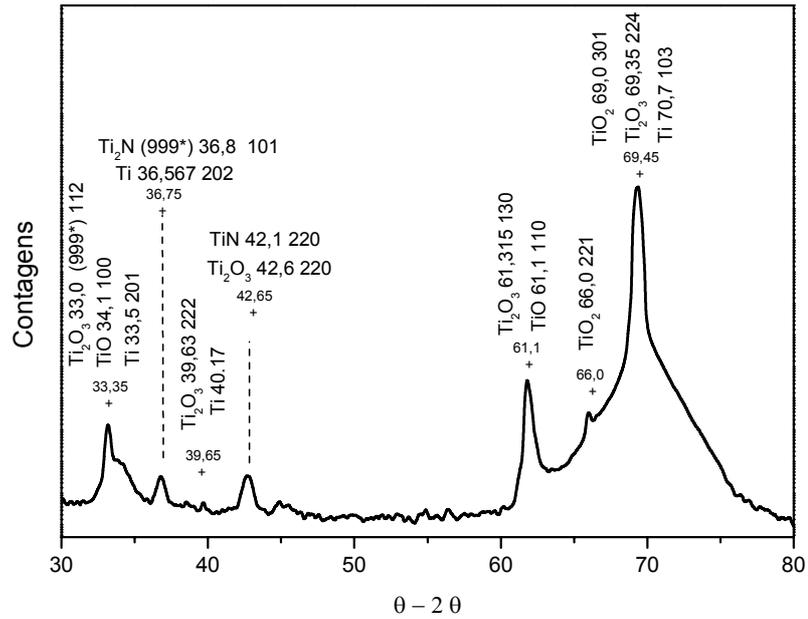


Figura 48: Espectro de difração de raios X da amostra Ti monolítico.

Devido às inúmeras linhas possíveis de comparação com os padrões torna-se difícil a classificação exata para este revestimento, pois as linhas dos nitretos, óxidos e do próprio titânio são bastante próximas.

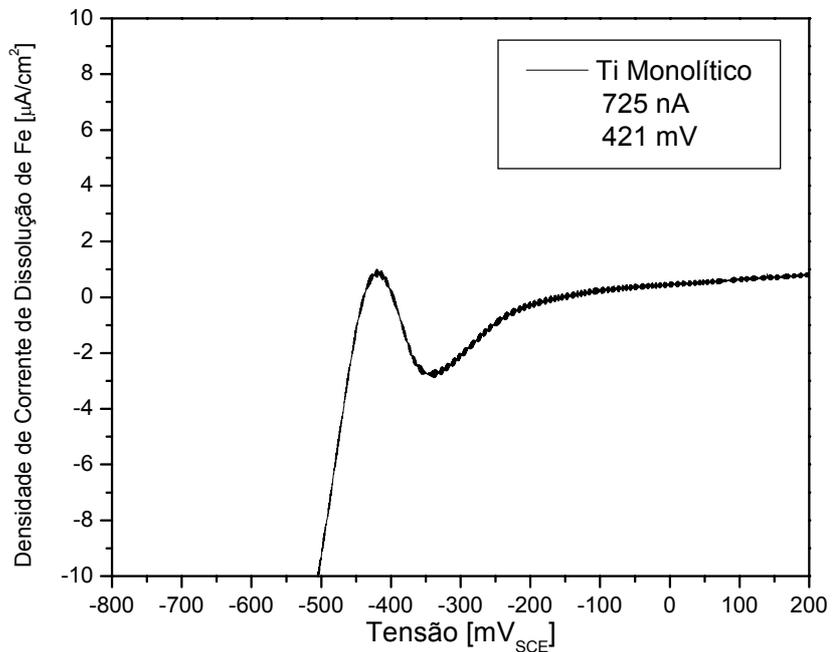


Figura 49: Curva do ensaio de corrosão por voltametria cíclica da amostra Ti monolítico.

A Figura 49 mostra o comportamento da curva da densidade de corrente de dissolução de ferro [sce] do Ti monolítico, no detalhe estão a  $I_{crit}$  igual a  $725 \text{ nA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , em 421 mV. Este resultado revela a alta proteção contra a corrosão para o filme

monolítico de Ti. Os testes instrumentados de dureza mostraram uma alta dureza para o revestimento de Ti. A dureza e o módulo de elasticidade obtidos para este revestimento foram de 34,5 GPa e 228,6 GPa, respectivamente. Este resultado corrobora com os resultados do RBS, da difração de raios x e dos ensaios de corrosão, onde mostram a formação de um  $Ti N_xO_x$ .

Foi feita então uma investigação para revelar se havia algum vazamento na câmara de deposição. A investigação foi realizada com a utilização do QMG e gás He. Não foi encontrado vazamento na câmara, entretanto, se descobriu um defeito na válvula solenóide da entrada de gás de Nitrogênio. Esta válvula é uma normalmente fechada, quando aberta libera o gás e quando fechada uma mola empurra a agulha bloqueando a passagem do gás. O problema detectado foi que quando esta estava fechada permitia vazamento da atmosfera para dentro da câmara através desta agulha, responsável pelo aparecimento de impurezas nos revestimentos de Ti, e também pela alta performance quanto a corrosão, dureza e módulo de elasticidade, como é encontrado na literatura para filmes de  $TiN_xO_x$ .

#### 4.3.1 Multicamadas Ti/TiN

As multicamadas de Ti/TiN foram produzidas usando as mesmas condições de deposição da amostra monolítica de Ti e da amostra monolítica TiN R11 sem aplicação de polarização no substrato.

Tabela 6: Valores de dureza e de densidade de corrente de dissolução de ferro para os filmes de Ti e TiN usados para compor as multicamadas Ti/TiN.

Material	$E$ [GPa]	$H$ [GPa]	$i_{crit}$ [ $\mu A$ ]	Espessura [nm]
Ti	228,6	34,5	0,725	780
TiN	201	26	800	530

Os valores de dureza, módulo de elasticidade densidade de corrente de dissolução de ferro [sce] e as espessuras dos materiais usados são apresentados na Tabela 6.

Os resultados obtidos pelas técnicas de XRR e RBS para as amostras de Ti/TiN, caracterizadas com a finalidade de observar a formação adequada de

periodicidade, bem como as medidas de dureza e resistência a corrosão são apresentados nas seções seguintes.

### Caracterização Espessuras por XRR

As multicamadas Ti/TiN tiveram sua periodicidade avaliada pela técnica de XRR. A Figura 50 apresenta os espectros das amostras medidas por XRR de todas as multicamadas que apresentam comprimento de modulação menores.

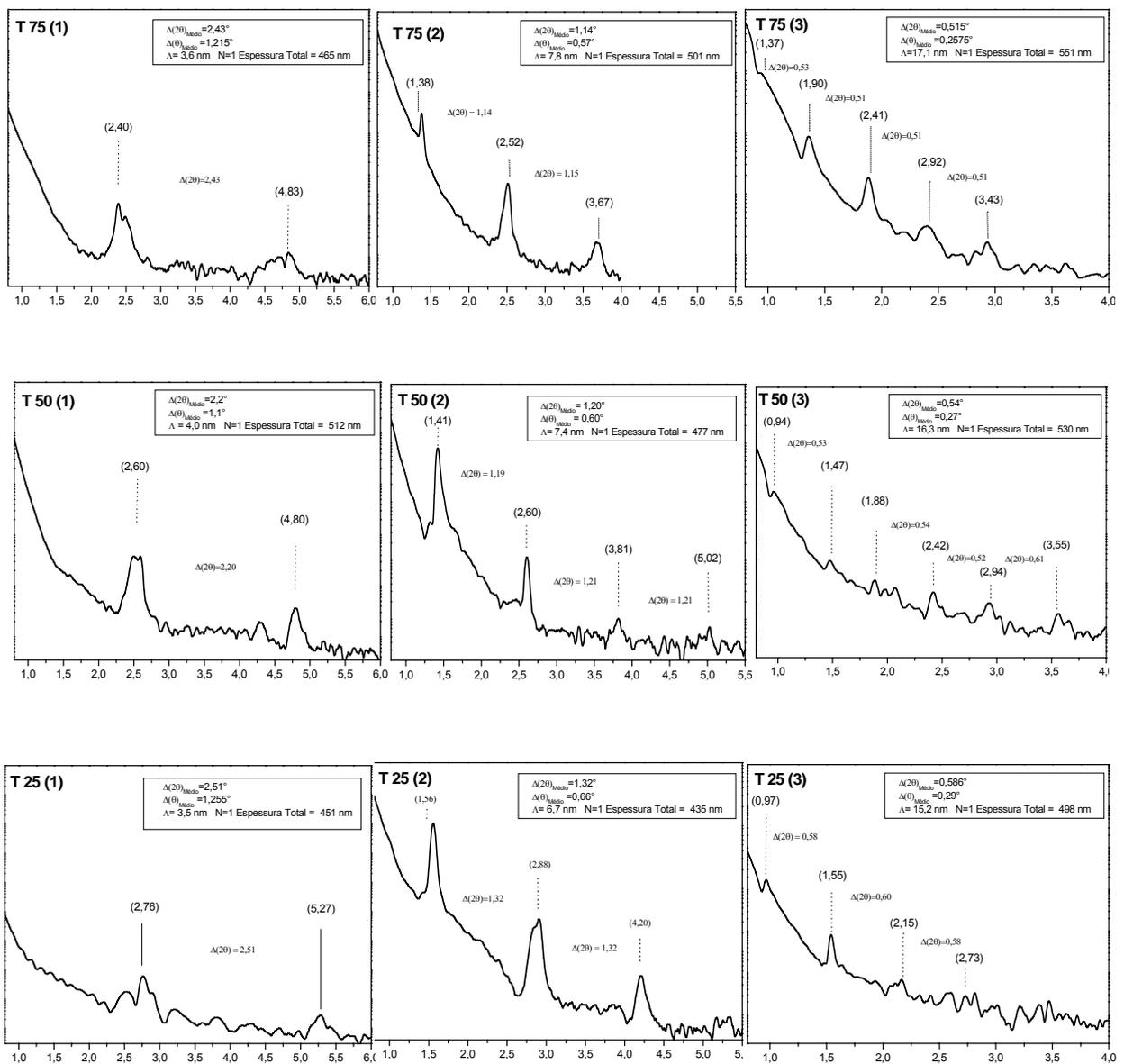


Figura 50: Espectros de XRR mostrando a periodicidade de todas amostras com  $\Lambda$  menores.

É possível perceber um claro efeito de periodicidade, levando-se em consideração que esses filmes possuem em média 500 nm de espessura final. Devido ao fato de que os filmes têm entre 264 e 56 camadas, não é recomendado medi-los por XRR, pois a espessura agrava a influência da rugosidade na medida, devido ao baixo ângulo em que é feita a medida. Outro fato a ser considerado é que em cada pico mede-se a reflexão de mais de uma camada que sofre interferência, portanto em cada pico que aparece nos gráficos da Figura 50, está sendo medida a espessura média de todas as camadas que sofrem reflexão. Estes fatos confirmam que as amostras formaram revestimentos do tipo multicamadas, sendo estas depositadas com sucesso. Os valores das espessuras dos  $\Lambda$  bem como as espessuras finais estão mostrados no quadro resumo em cada um dos gráficos da Figura 50.

### Caracterização Espessuras por RBS

Os dados experimentais e as simulações de RBS das amostras T 25 (6), T 50 (6) e T 50 (5) podem ser vistas na Figura 51, na Figura 52 e na Figura 53, respectivamente. Estas amostras foram medidas com um feixe de partículas alfa de 1,5 MeV de energia com uma incidência normal a superfície ( $\theta = 0^\circ$ ) sendo que as partículas retroespalhadas foram detectadas a um ângulo de  $165^\circ$  em relação à amostra. Os espectros são apresentados em diferentes figuras para melhor visualização.

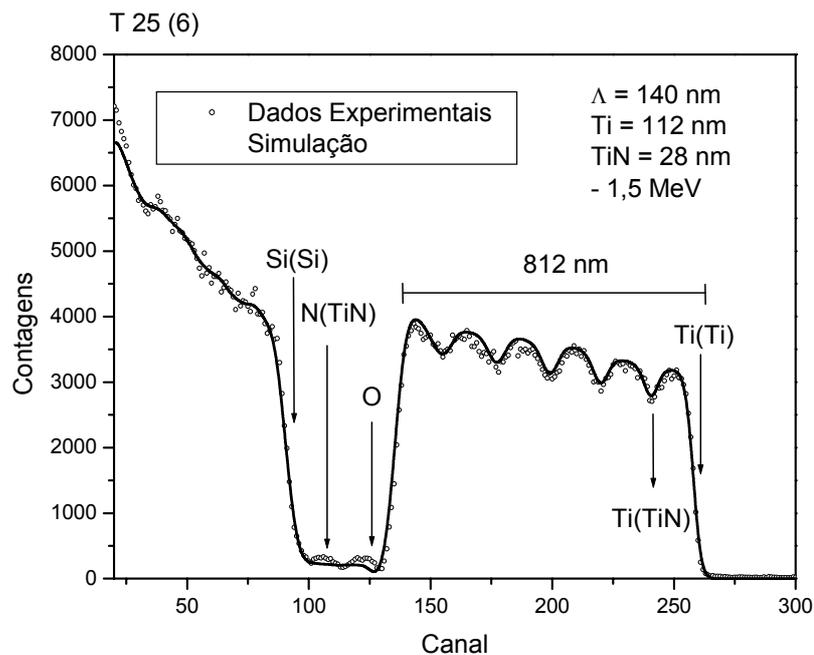


Figura 51: Dados experimentais de RBS e simulação para a amostra T 25 (6).

Observando estes espectros da direita para a esquerda aparece a ordem dos elementos presentes as amostras, no primeiro bloco é possível perceber a periodicidade em todas as amostras, o segundo bloco do espectro aparece a presença do substrato (Si). Como mostrado na metodologia, todas as amostras começam e terminam com Ti, as setas próximas ao canal 268, em todas as amostras indicam o início do revestimento aparecendo claramente o primeiro pico sempre mais alto, indicando uma maior densidade (Ti), e em seguida um vale indicando uma menor densidade (TiN). Possuindo massas pequenas, e portando um fator cinemático menor, o nitrogênio e oxigênio aparecem em canais de pouca energia. Em todos os espectros, é possível perceber a presença do oxigênio na camada de Ti. Através do pico próximo ao canal 125 aparece as setas indicando o oxigênio presente na primeira camada e a presença de nitrogênio da primeira camada de TiN próximo ao 112. Nos gráficos, estão indicados no detalhe o  $\Delta$ , as espessuras individuais do Ti e do TiN, a energia de incidência das partículas alfa, e a espessura total. As camadas mais externas de todos os elementos presentes nas amostras estão indicadas pelas setas, na ordem do perfil de profundidade das amostras, lembrando que no caso do oxigênio e do nitrogênio pertencem á primeira camada do Ti e do TiN.

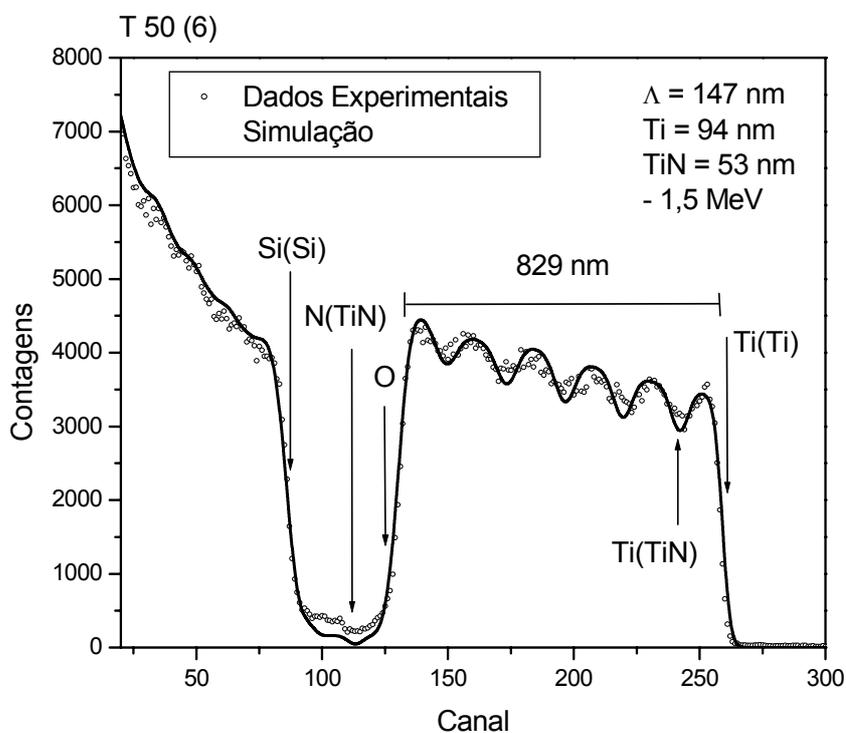


Figura 52 Dados experimentais de RBS e simulação para a amostra T 50 (6).

Na amostra da Figura 52 mostra 6 picos e 5 vales, indicando que este revestimento possui 11 camadas, 6 de Ti e 5 de TiN. Para se calcular a espessura soma-se as espessuras individuais, para esta amostra a espessura total foi de 829 nm. A Figura 53 mostra o gráfico correspondendo à amostra T 50 (5), de mesma porcentagem da amostra T 50 (6). Comparando estas duas amostras percebe-se o dobro de períodos da amostras T 50 (5), e também a relação das espessuras, onde as espessuras individuais da T 50 (6) é em média o dobro das da amostra T 50 (5).

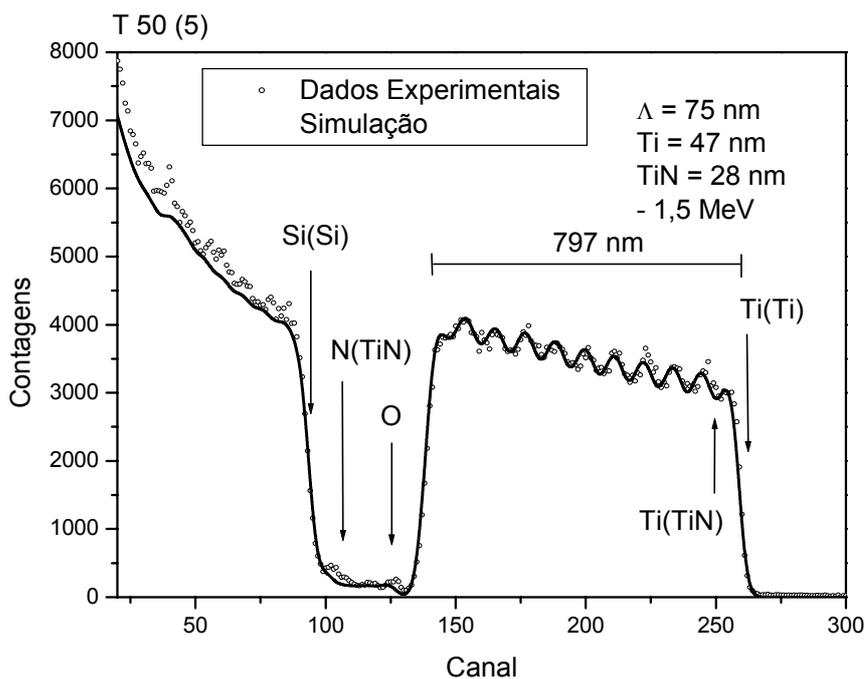


Figura 53: Dados experimentais de RBS e simulação para a amostra T 50 (5).

A combinação dos resultados de XRR e de RBS revelou que os valores de  $\Lambda$  produzidos apresentaram boa coerência ao longo das deposições, apresentado comportamentos semelhantes para todas as amostras. A Tabela 7 apresenta os valores médios de  $\Lambda$  obtidos para as amostras de Ti/TiN, bem como os valores de espessura individuais para as camadas de Ti e TiN, de acordo com a técnica usada para a sua avaliação.

Tabela 7: Amostras de Ti/TiN de acordo com o valor de  $\Lambda$  para cada amostra e o resultado obtido de  $t_{\text{médio}}$  e  $t_{\text{médio}}$  para TiN e Ti.

Amostra	$t_{\text{médio}}$ TiN	$t_{\text{médio}}$ Ti	$\Lambda_{\text{médio}}$ [nm]	Total	RBS	XRR
T 75 (1)	2,8	0,8	3,6	465		X
T 75 (2)	5,9	1,7	7,6	501		X
T 75 (3)	13,6	3,5	17,1	551		X
T 75 (4)	20	16	36	772	X	
T 75 (5)	40	29	69	719	X	
T 75 (6)	81	55	136	761	X	
T 50 (1)	2,2	1,8	4	512		X
T 50 (2)	4	3,4	7,4	477		X
T 50 (3)	8,6	7,7	16,3	530		X
T 50 (4)	14	24	38	822	X	
T 50 (5)	28	47	75	795	X	
T 50 (6)	53	94	147	829	X	
T 25 (1)	0,9	2,6	3,5	451		X
T 25 (2)	1,8	4,9	6,7	435		X
T 25 (3)	4,1	11,1	15,2	498		X
T 25 (4)	7	28	35	768	X	
T 25 (5)	14	56	70	801	X	
T 25 (6)	28	112	140	812	X	

### *Caracterização Nanodureza por IHT*

As amostras de Ti/TiN foram submetidas ao teste instrumentado de dureza em uma profundidade que não excedeu 20% do valor total de espessura do revestimento.

A Figura 54 e a Figura 55 apresentam os valores de dureza e do módulo de elasticidade, respectivamente, e sua relação com o período de modulação para as diferentes famílias de proporção da camada cerâmica. Os resultados revelaram uma variação de dureza de 24,6 GPa, entre as diferentes proporções da camada de TiN. É possível perceber uma clara influência na dureza em todas as famílias das amostras de acordo com a proporção da camada cerâmica, sendo que quanto maior a

proporção do revestimento TiN na composição da multicamada maior a dureza média da família.

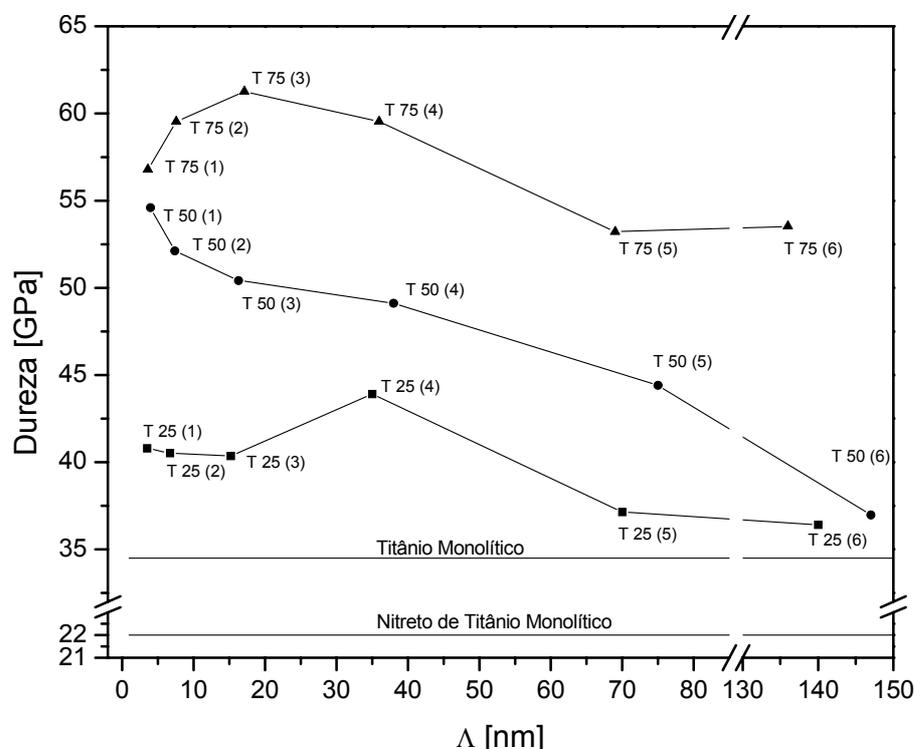


Figura 54: Comportamento dos valores de dureza medidos por IHT em função de  $\Delta$  para todas amostras de Ti/TiN produzidas neste trabalho. O maior valor de dureza correspondeu a aproximadamente 61,2 GPa .

As amostras da família T 25, apresentaram uma variação no máximo 10 GPa, em relação à dureza encontrada para o titânio monolítico. Observando esta família de amostras percebe-se uma tendência de que quanto maior o comprimento de modulação mais próximo da dureza do titânio monolítico (34,5 GPa), como apresenta a amostra T 25 (6) (36,9 GPa). Portanto, além do fato de que este revestimento tenha pouco mais de 75% de Ti em sua composição, possui segundo as medidas de RBS 112 nm de Ti em sua última camada, justificando sua baixa dureza em relação as outras multicamadas da família T 25. Entretanto, a amostra T 50 (6), possui 94 nm em sua última camada e a dureza de 36,9 GPa, confirmando a influência da última camada nas medidas de IHT.

Observando a família T 50, quanto menor a última camada de titânio (e mesma proporção de TiN), maior a dureza, podendo-se levar em consideração o número de interfaces, que também contribuem para o aumento da dureza.

As amostras que apresentaram os maiores valores de dureza ( $H = 61,2$  GPa) correspondem período de modulação  $\Lambda = 17,1$  nm, referente a amostra T 75(3).

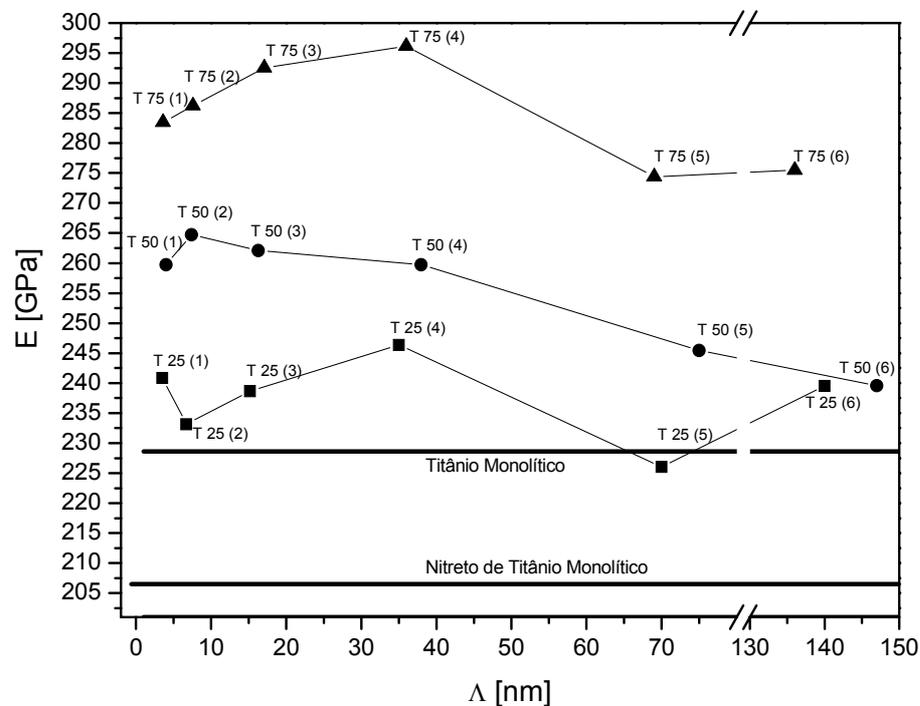


Figura 55: Comportamento dos valores de módulo de elasticidade medidos por IHT em função de  $\Lambda$  para todas amostras de Ti/TiN produzidas neste trabalho.

Os resultados para o módulo de elasticidade apresentaram uma variação de 70 GPa, entre as diferentes amostras. O maior valor de módulo de elasticidade correspondeu a 297 GPa.

Assim como na dureza, há uma semelhante influência da proporção do TiN em todas as famílias. As amostras da família T 25, apresentaram valores de módulo de elasticidade que se encontram com a medida para o titânio monolítico, e à medida que há um acréscimo de TiN na composição da multicamada maior o módulo de elasticidade média da família.

Os valores obtidos de  $H/E$  para as amostras Ti/TiN são apresentados na Figura 56 com finalidade de avaliar qualitativamente a capacidade tribológica dos revestimentos.

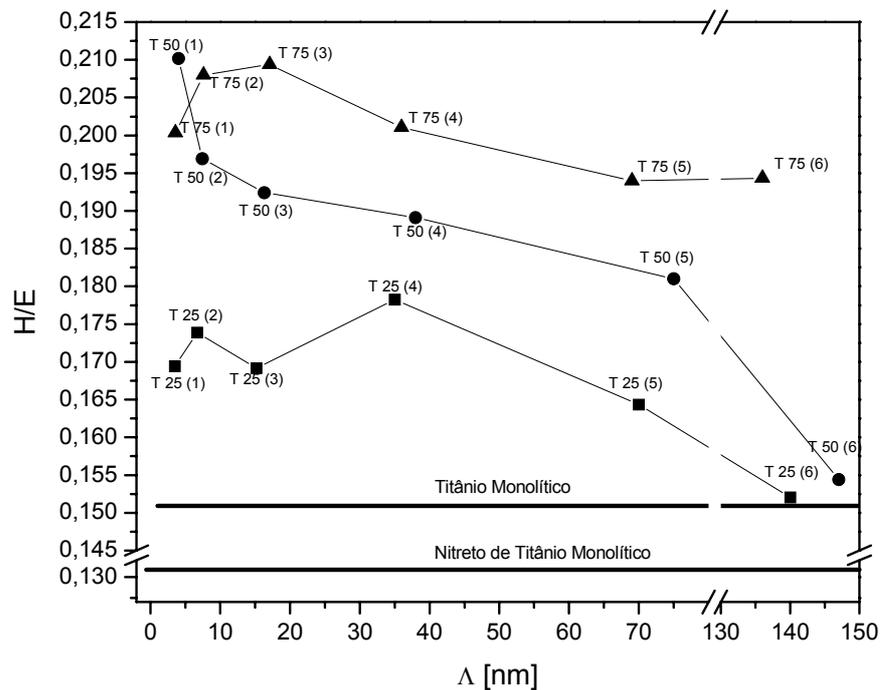


Figura 56: Comportamento dos valores da razão H/E em função de  $\Lambda$  para todas proporções de Ti/TiN produzidas neste trabalho.

As amostras com maior resistência ao desgaste segundo a razão  $H/E$  foram T 50(1) e a T 75(3), registrando valores igual a 0,212 e 0,209 respectivamente. Estas amostras apresentaram o maior valor de dureza em suas famílias de proporção da camada cerâmica, confirmando que super-redes de dureza possuem grande potencial para aplicações tribológicas.

#### *Caracterização Resistência a Corrosão por Voltametria Cíclica*

As amostras de Ti/TiN foram submetidas aos ensaios de corrosão com velocidade de varredura de  $1 \text{ mV.s}^{-1}$ . A Figura 57, a Figura 58 e a Figura 59 mostram o comportamento dos valores da  $I_{crit}$  e sua relação com o período de modulação para as famílias de proporções T 25, T50 e T75.

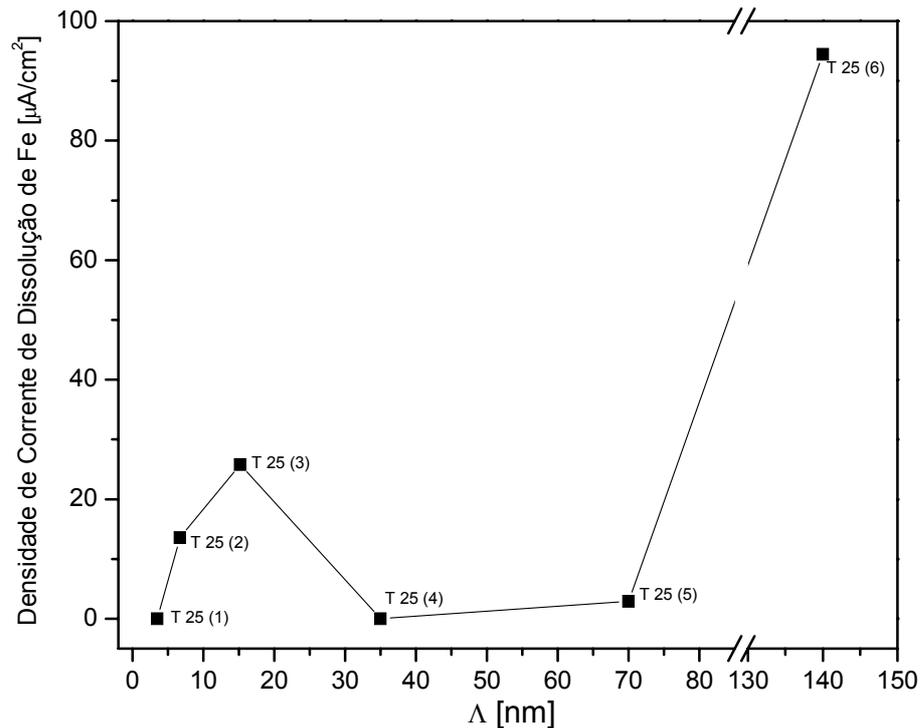


Figura 57: Comportamento dos valores de  $I_{crit}$  medidos por voltametria cíclica em função de  $\Lambda$  de todas amostras da família T25.

A Figura 57 mostra o comportamento dos valores de  $I_{crit}$  medidos no primeiro ciclo de corrosão para a família de menor proporção de TiN em sua composição. É possível perceber um aumento na  $I_{crit}$  nos extremos dos comprimento de modulação, ou seja, existe uma região intermediária ideal para a resistência a corrosão, como mostram as amostras T 25(4) e T 25(5). A amostra T 25(6) foi a que apresentou o pior resultado quanto a resistência à corrosão para a família T 25.

Na Figura 58 estão apresentados os resultados da família T50, embora os valores de  $I_{crit}$  tenham sido maiores em relação à família T25, pode-se notar um mesmo comportamento nos extremos dos  $\Lambda$ . A comparação entre as famílias T 25 e T 50 mostra um aumento na corrosão média das amostras para as amostras com maior proporção de titânio, corroborando com o ótimo resultado frente a corrosão obtido para o titânio monolítico.

Ambas as famílias mostram que à medida que se aproxima dos revestimentos de  $\Lambda$  pequenos há um aumento na  $I_{crit}$  e logo um decréscimo, que pode estar associado a formação de regiões de elevada desordem estrutural devido as

interfaces, interrompendo de maneira mais efetiva o comportamento colunar dos revestimentos.

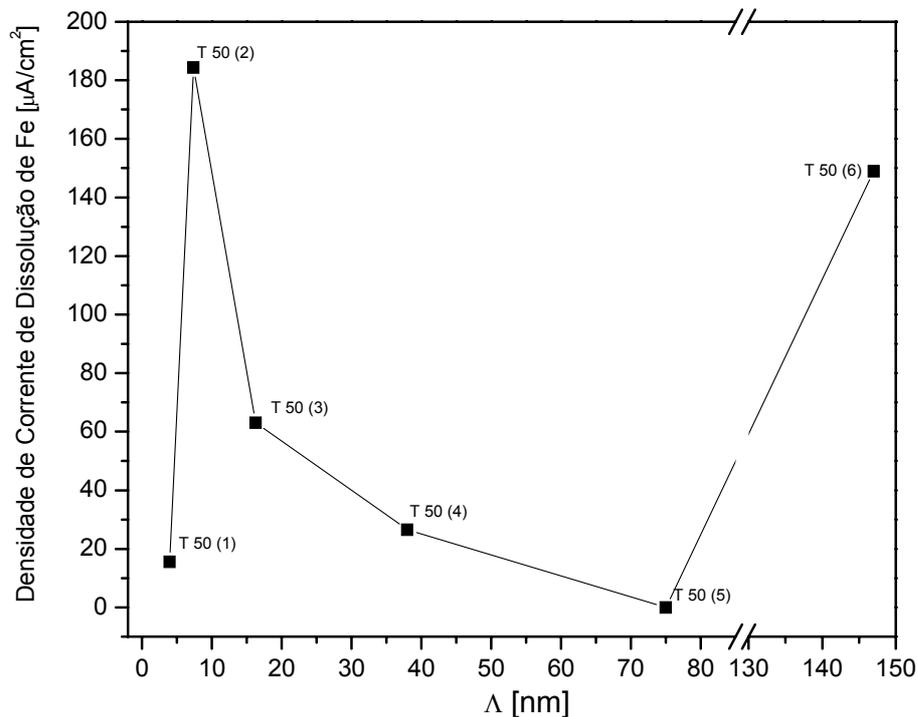


Figura 58: Comportamento dos valores de  $i_{crit}$  medidos por voltametria cíclica em função de  $\Delta$  de todas amostras da família T50.

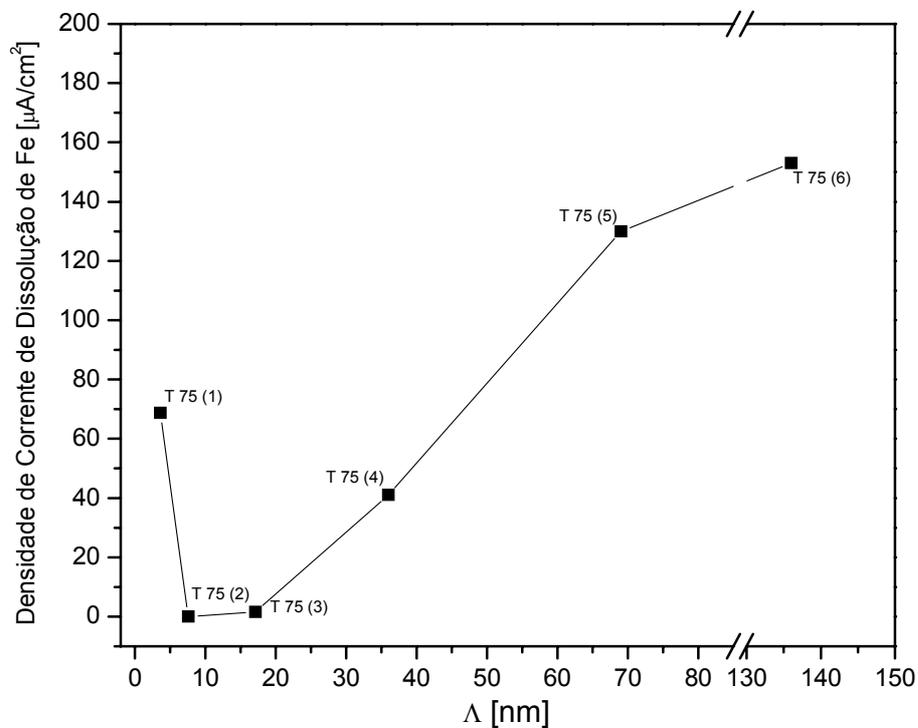


Figura 59: Comportamento dos valores de  $i_{crit}$  medidos por voltametria cíclica em função de  $\Delta$  de todas amostras da família T75.

A Figura 59 mostra o comportamento da família com maior proporção da camada cerâmica. O mesmo comportamento constatado nas duas outras famílias também pode ser visto na família T 75, entretanto há um deslocamento no eixo  $\Lambda$ , sendo as melhores amostras a T 75(2) e a T 75(3). Nessa família é possível constatar com uma maior clareza que à medida que  $\Lambda$  aumenta os valores de  $I_{crit}$  também aumentam. Esse comportamento pode ser atribuído ao número de interfaces, mostrando que quanto menor o número de interfaces maior o contato do substrato com o ácido, diminuindo a proteção contra a corrosão. Tal comportamento também pode ter sido revelado devido à proporção da camada cerâmica, que possibilitou a agravação da corrosão possivelmente causada pelas lacunas do TiN mais presentes nesta família.

Na Figura 60 é apresentado um gráfico de barras mostrando o comportamento da dureza e da  $I_{crit}$  de algumas amostras das famílias T 25, T 50 e T 75.

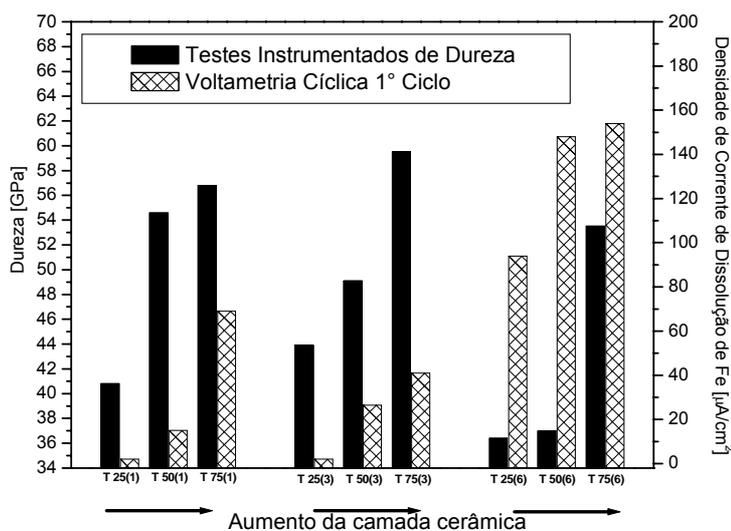


Figura 60: Comportamento da dureza e da  $I_{crit}$  de algumas amostras das famílias T 25, T 50 e T 75.

É possível notar uma forte influência da proporção da camada cerâmica, ou seja quanto maior a presença da camada de titânio monolítico melhor o comportamento frente a corrosão, e quanto maior a presença da camada cerâmica mais elevada é a dureza da super-rede. Mostrando também que quanto mais rígido é o material maior a densidade de dissolução de ferro para estas amostras.

### Caracterização Superficial pelo MEV

Com base nos resultados da corrosão dos revestimentos foram escolhidas quatro amostras para uma análise da microestrutura superficial após a corrosão dos revestimentos, os critérios de escolha foram os seguintes: duas multicamadas com maior  $\Delta$ , uma com o pior e outra com o melhor desempenho contra corrosão deste  $\Delta$ , sendo elas a amostra T 25(6) com maior porcentagem de Ti, e a amostra T 75(6) com maior porcentagem de TiN, e duas multicamadas com  $\Delta$  pequeno, uma com o pior desempenho contra a corrosão e uma com o melhor desempenho contra corrosão, sendo elas as respectivas amostras T 50(2) T 75(2).

A Figura 61 apresenta uma micrografia feita pelo MEV, a partir dos elétrons secundários (SE), mostrando a visão geral da superfície da amostra T 25(6). Os círculos destacam a corrosão localizada, onde houve remoção total do revestimento. A região destacada pela seta vermelha será detalhada nas próximas imagens.

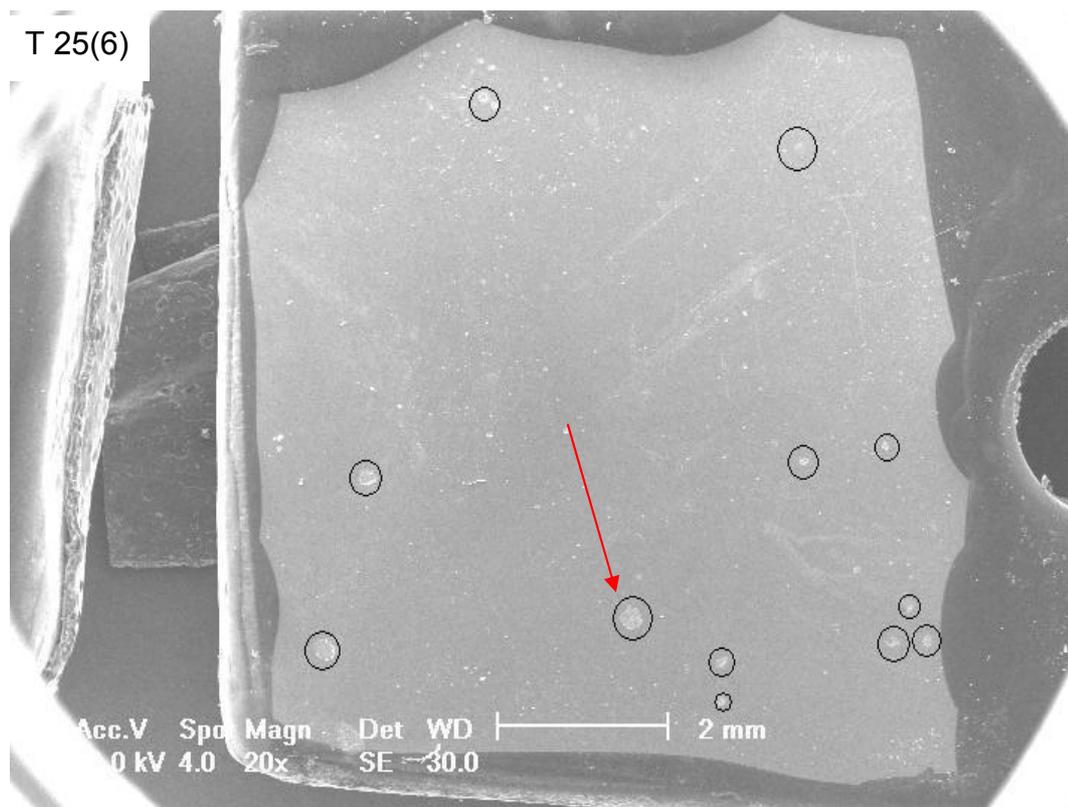


Figura 61: Micrografia em modo SE, com aumento de 20 x, mostrando a visão geral da superfície da amostra T 25(6) .

Na Figura 62, pode ser visualizado o total descolamento do filme na região da corrosão, em (a), foi medido o diâmetro médio sendo ele 235  $\mu\text{m}$ . Em (b), a

micrografia foi feita a partir dos elétrons retroespalhados (BSE), mostrando a diferença de material dentro e fora da falha, em tom claro está o aço, em tom escuro revestimento.

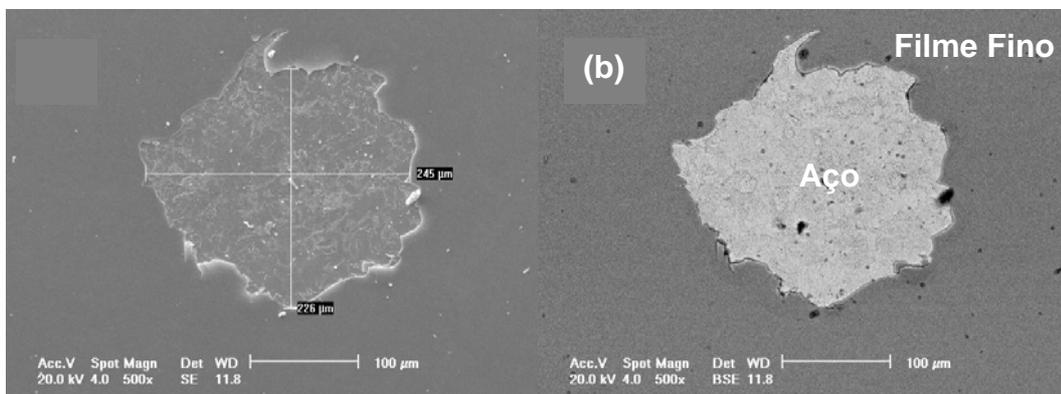


Figura 62: Em (a), micrografia obtida no modo SE, medindo o diâmetro médio do defeito de corrosão, em (b) micrografia em modo BSE, em tom claro aço e em tom escuro revestimento.

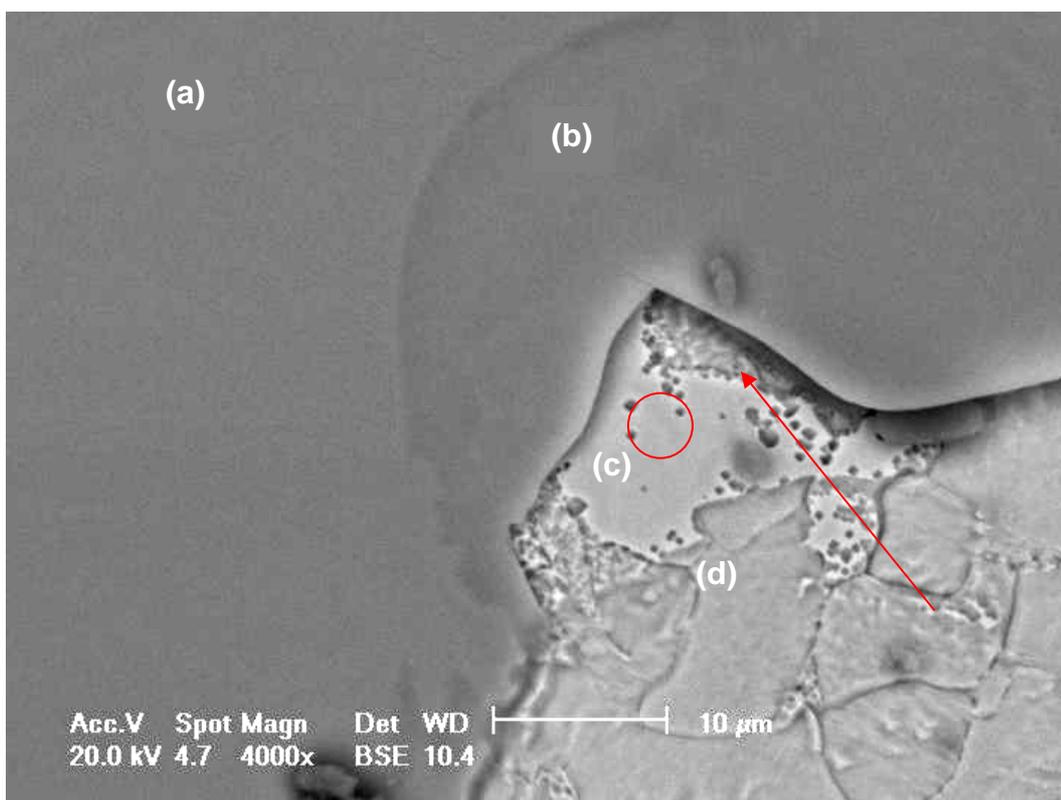


Figura 63: Micrografia feita em modo BSE, em (a), revestimento intacto, em (b), delaminação de algumas camadas do revestimento, e em (c), remoção total do revestimento.

A Figura 63 mostra uma micrografia feita no MEV, por BSE, na borda do defeito de corrosão, mostrado na Figura 62, a diferença de tom nos pontos (a) e (b) indica que na região (b) houve uma delaminação no filme, separando neste ponto o Ti do TiN, a análise de composição química (EDS), mostrou que na região (a) tem-se o

revestimento por completo, em (b) tem-se parte do revestimento e em (c) e (d) tem-se somente o substrato.

E possível perceber que a corrosão tem sentido (d) para (c), o círculo em vermelho identifica uma região do aço quase que intacta indicando que o revestimento se descolou por ultimo neste local.

A seta entre as regiões (c) e (b) mostra falhas anteriores, causados pela comunicação do ácido acético com o substrato antes do rompimento total do filme fino, devido à estrutura colunar do revestimento. Como visto anteriormente estas falhas são geradores de tensões, e também permitem a corrosão entre o revestimento e o substrato.

A amostra T 25(6) possui 11 camadas, este fato justifica seu pior desempenho contra a corrosão, em comparação com os demais revestimentos desta família, pois este número de interfaces não foi suficientemente capaz de solucionar a comunicação do ácido com o substrato, causado pelas colunas do revestimento.

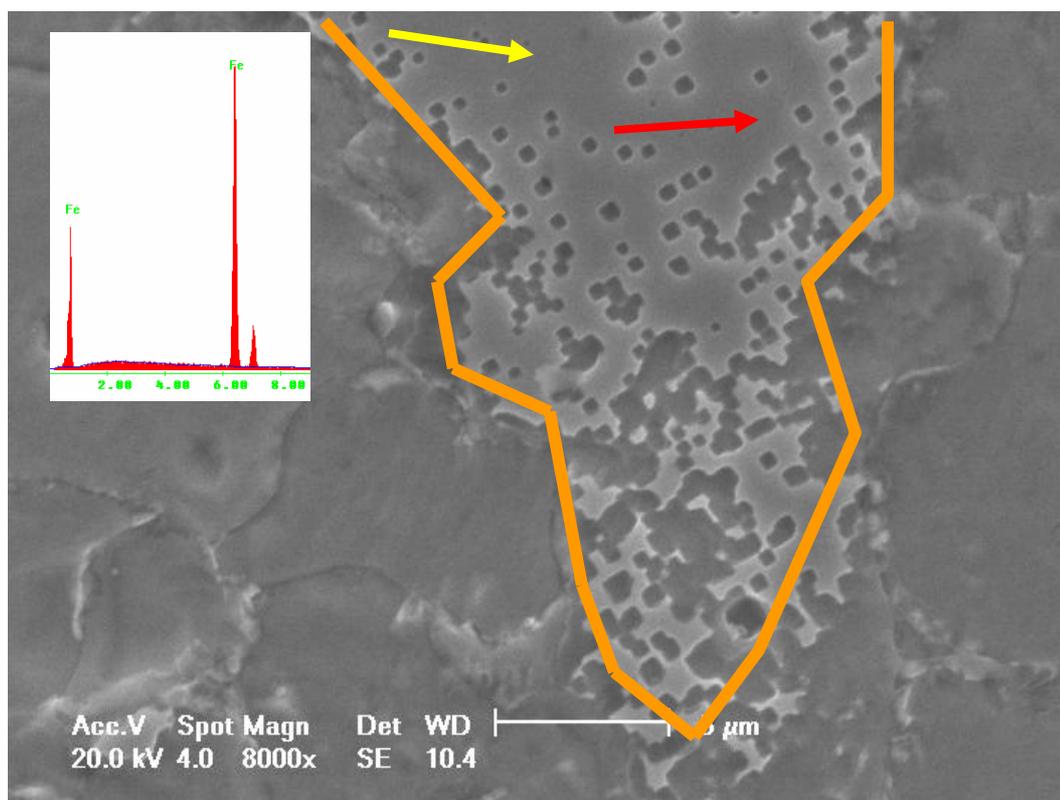


Figura 64: Micrografia feita com MEV, mostrando a impressão da corrosão permitida pelo revestimento.

A Figura 64 mostra a região de dentro da cavidade de corrosão. A análise de composição química (EDS) feita na região destacada em laranja mostrou que não há presença de titânio nesta área. A seta vermelha indica um poço causado pelo ácido acético e a seta amarela indica uma região do aço onde o filme fino teria se descolado recentemente.

A Figura 65 detalha os buracos vistos na Figura 64. Como o ácido acético provoca corrosão uniforme neste aço, não provocando pites, pode-se afirmar que as cavidades são “pseudo-pites” causados pelas colunas provavelmente do revestimento. A impressão deixada no aço tem forma de ângulos retos, evidenciando uma estrutura semelhante a do nitreto de titânio.

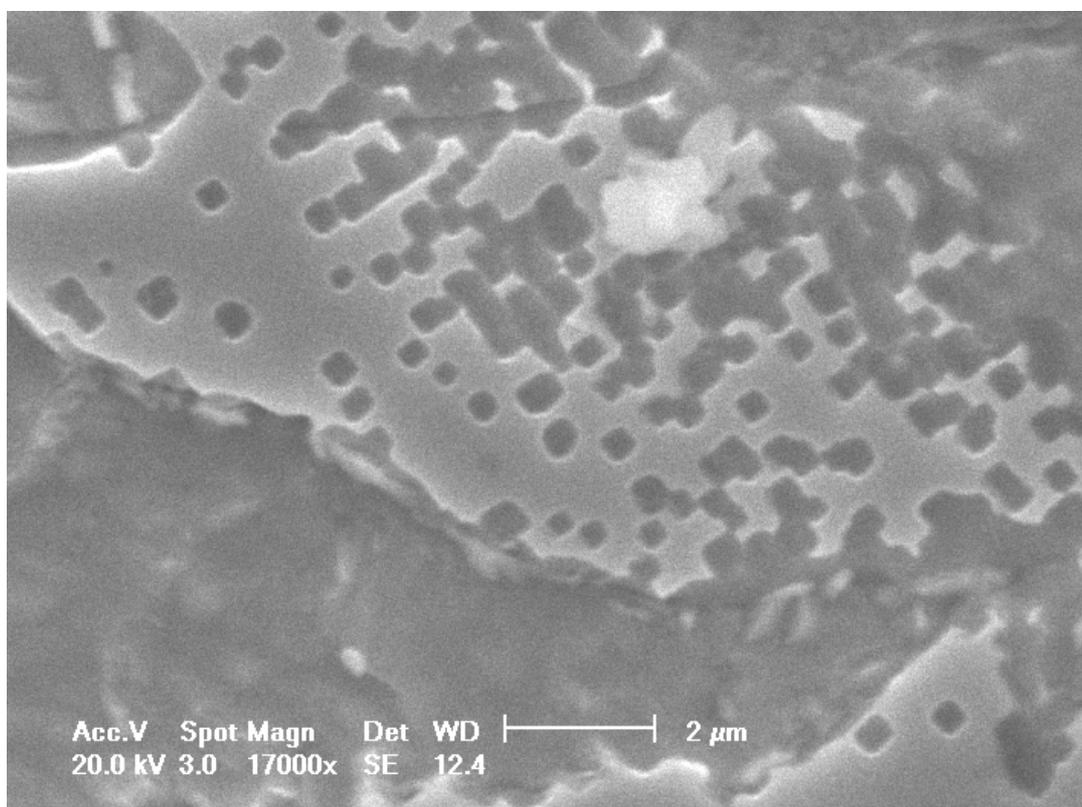


Figura 65: Impressão da corrosão deixada pelo revestimento; ângulos retos.

A Figura 66 apresenta a visão geral da superfície da amostra T 75(6). Os círculos destacam as corrosões localizadas, onde houve remoção total do revestimento, é possível notar um maior número de defeitos de corrosão em comparação a amostra T 25(6).

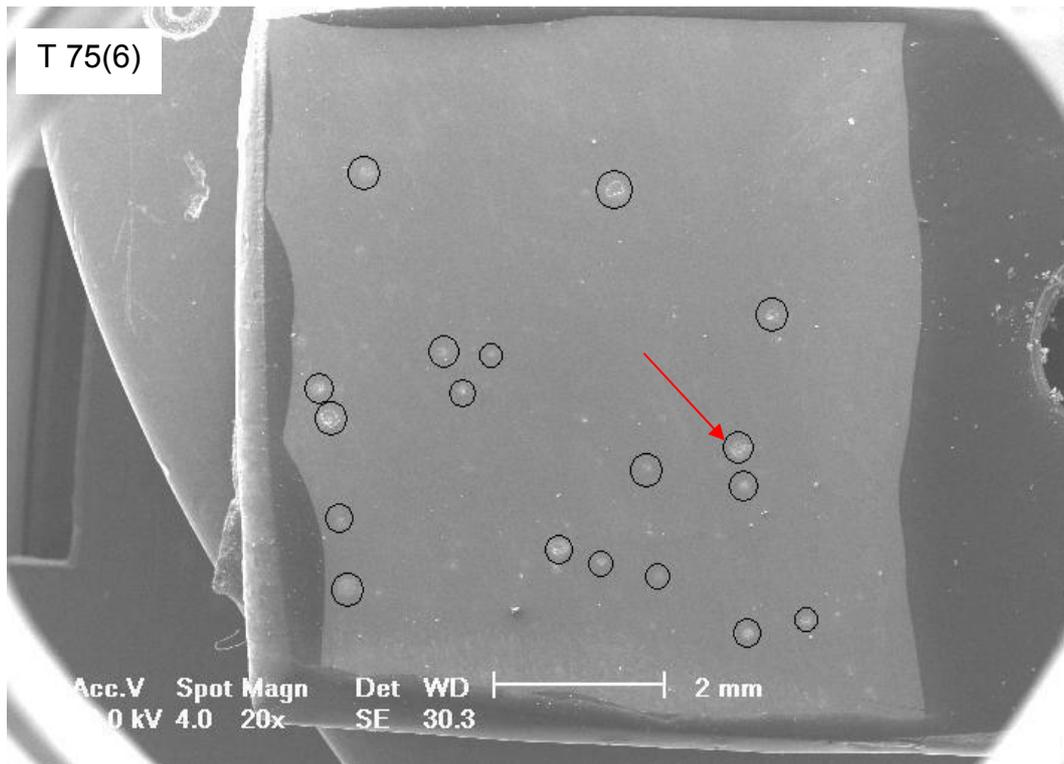


Figura 66: Visão geral da superfície da amostra T 75(6), após corrosão.

A Figura 67 é a ampliação do ponto indicado pela seta vermelha da Figura 66, nela pode ser visualizado o total descolamento do filme na região, em (a), foi medido o diâmetro médio sendo ele 167  $\mu\text{m}$ . Em (b), a Micrografia feita no modo BSE mostra a diferença de material dentro e fora da falha, em tom claro está o aço, em tom escuro o revestimento.

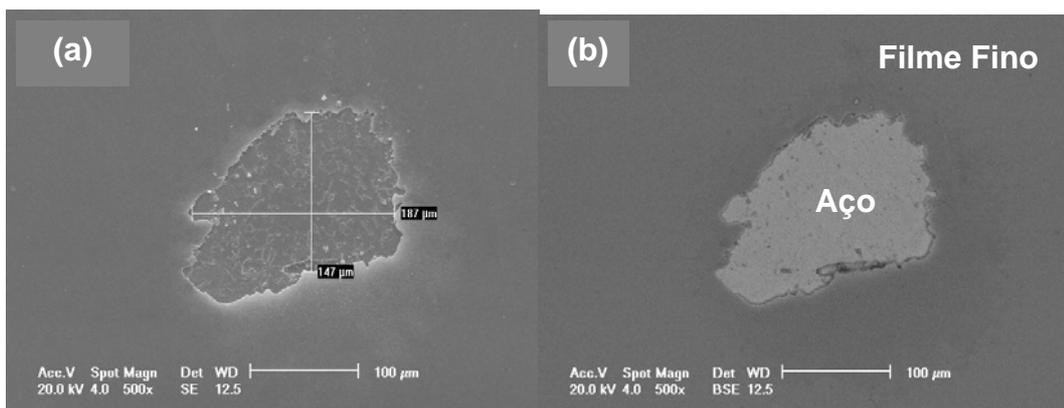


Figura 67: Em (a), micrografia em modo SE medindo o diâmetro médio do defeito de corrosão, em (b), micrografia em modo BSE, em tom claro aço e em tom escuro revestimento.

A Figura 68 mostra a borda da amostra T 75(6), a região (a) é o revestimento, e a região (b) é o substrato. Na região (b), estão indicados pelas setas vermelhas as

cavidades causadas pelo ácido acético, pode-se afirmar novamente que tais cavidades são “pseudo-pites” causados pelas colunas do revestimento.

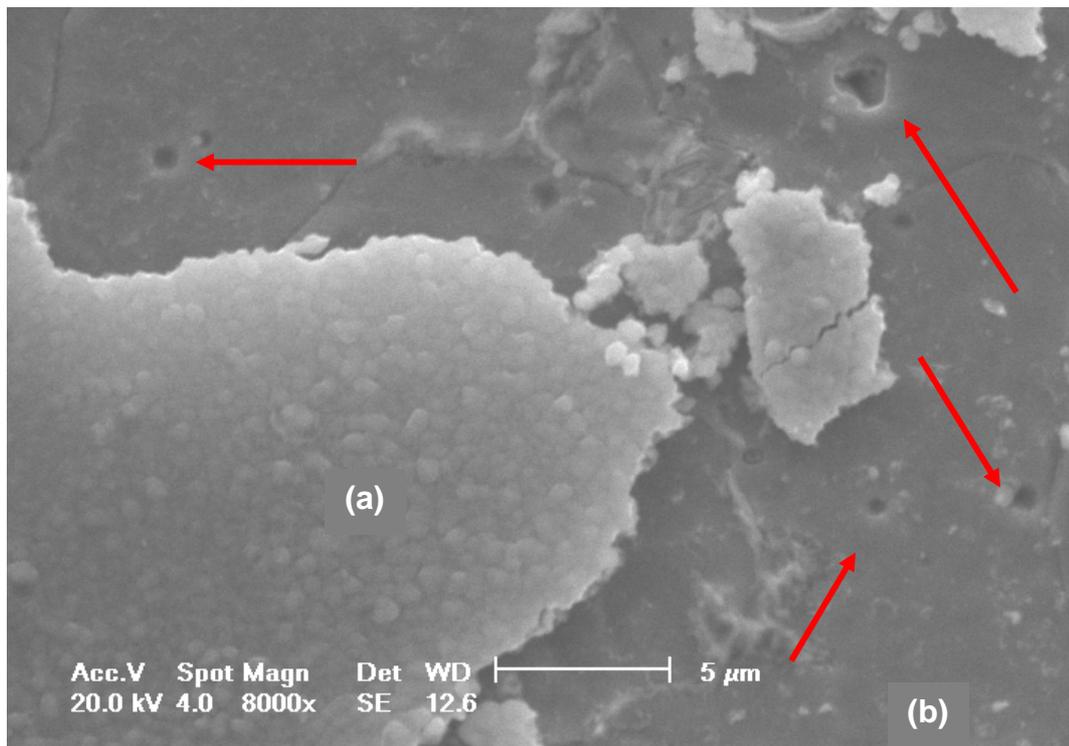


Figura 68: Borda da amostra T 75(6), as setas indicam as cavidades causadas pelas colunas dos revestimentos.

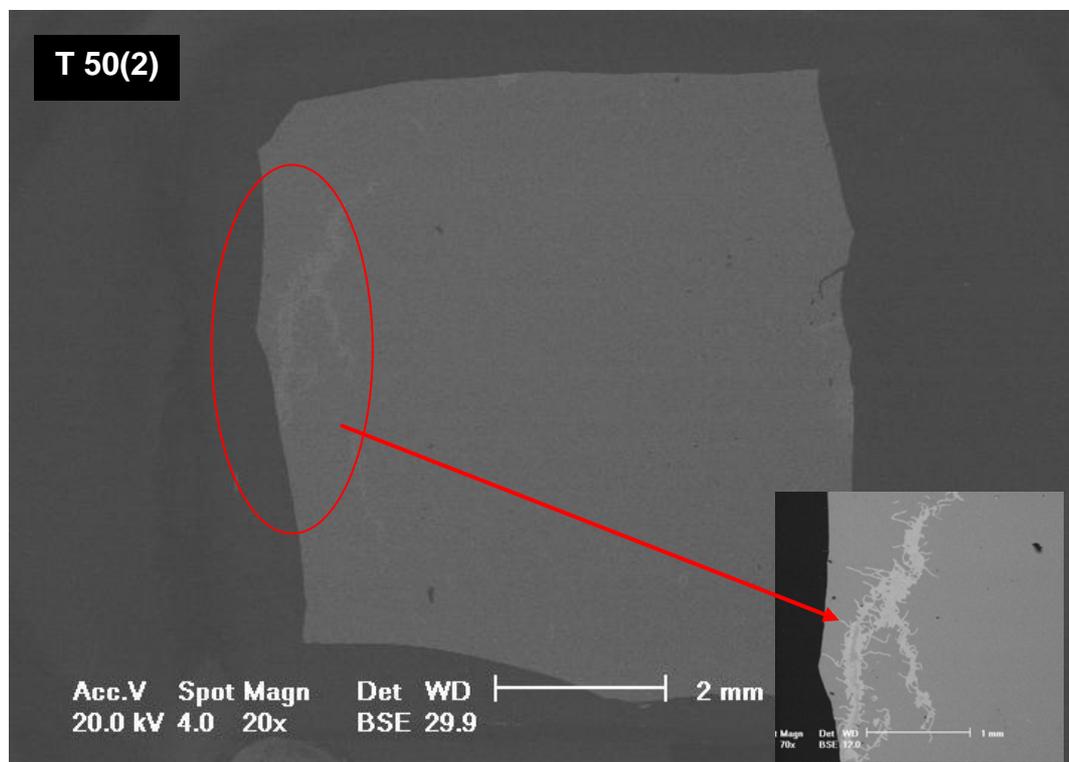


Figura 69: Visão geral da superfície da amostra T 50(2), após corrosão.

A Figura 69 apresenta a visão geral da superfície da amostra T 50(2), feita em modo BSE. O círculo destaca uma região onde houveram corrosões localizadas, aparentemente devido à sujeira de um líquido na superfície na preparação da mesma.

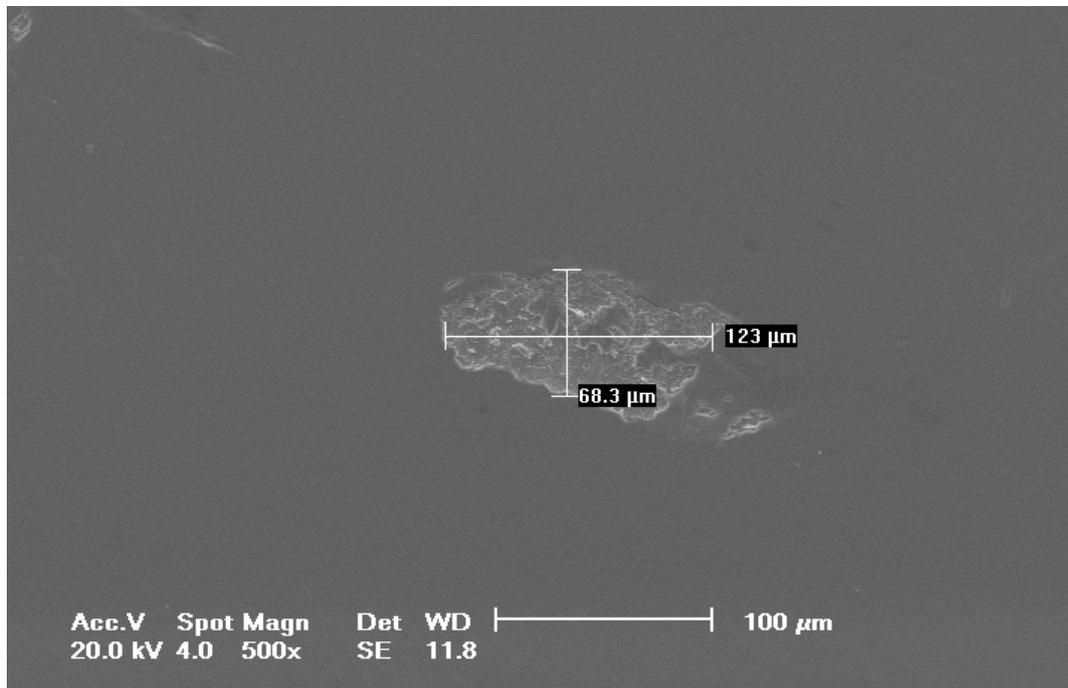


Figura 70: Micrografia em modo SE medindo o diâmetro médio do defeito de corrosão.

A Figura 70 mostra um defeito da amostra T 50(2), é possível perceber que não houve a remoção total neste ponto, como visto anteriormente nas amostras T 25(6) e T 75(6).

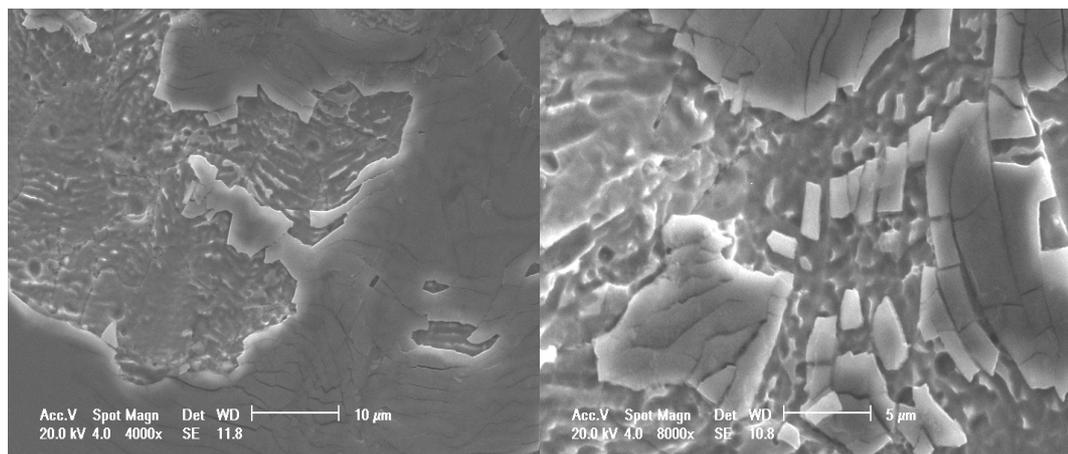


Figura 71: Amostra T 50(2), micrografias mostrando o modo de fratura deste revestimento após a corrosão.

Enquanto que nos filmes com modulação grande as fraturas delaminavam o filme por inteiro, os filmes com modulação pequena que é o caso da amostra T 50(2),

fraturam em pequenos pedaços, evidenciando as elevadas tensões internas neste tipo de revestimento, os quais podem ser responsáveis pelo aumento da dureza.

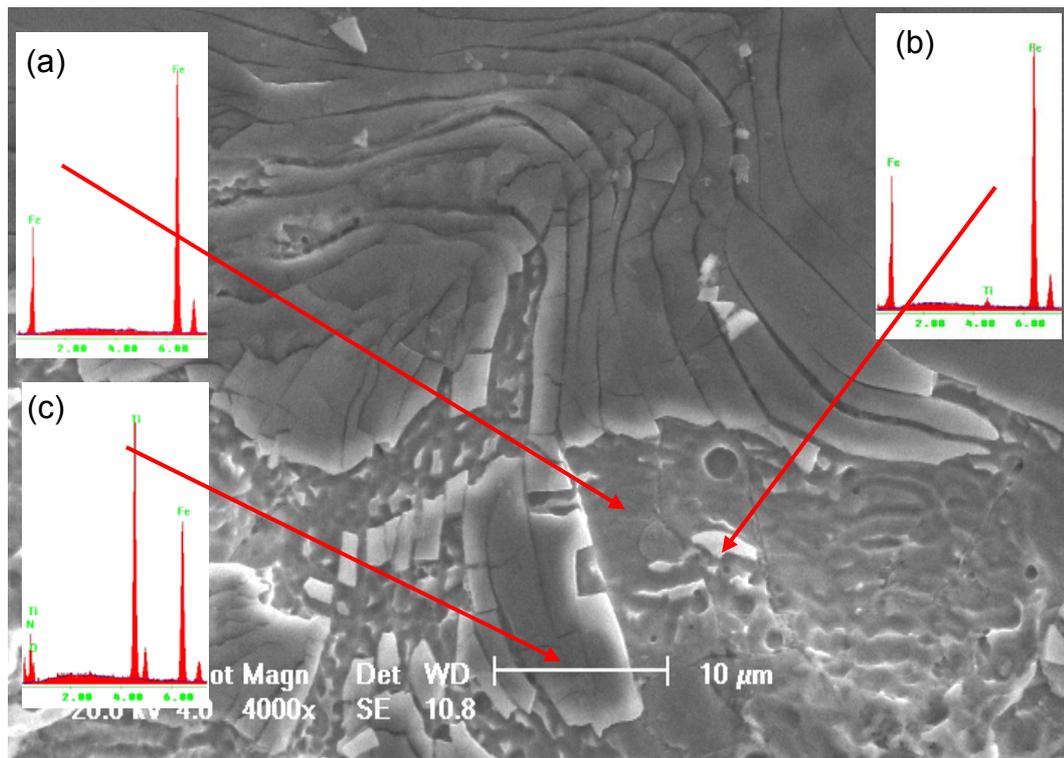


Figura 72: EDS nas três regiões de fratura.

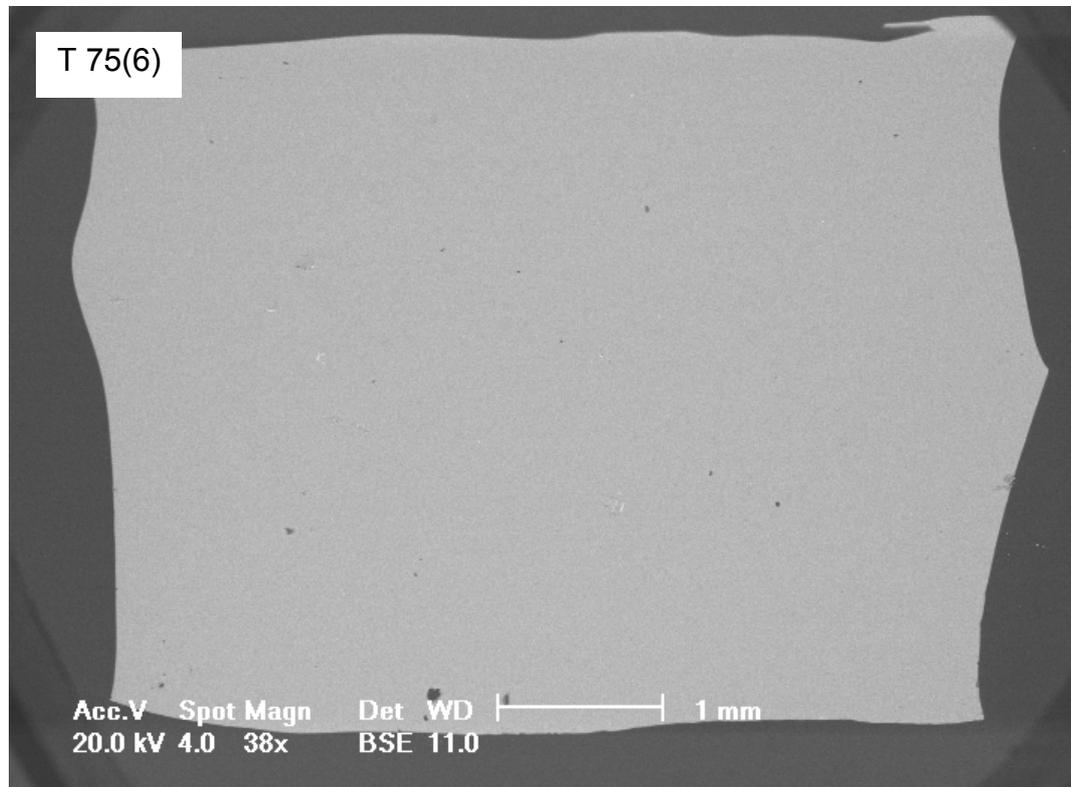


Figura 73: Visão geral da superfície da amostra T 75(2), após corrosão.

A Figura 72 mostra medidas de EDS feitas na amostra T 50(2), em (a) as contagens indicam apenas aço, em (b), as contagens indicam uma pequena porcentagem de Ti, e em (c), a camada do revestimento intacta.

A amostra T 75(2) foi a que apresentou a segunda melhor dureza, uma das três melhores razões H/E e a menor corrosão desta família, a Figura 73 mostra uma micrografia em modo BSE da visão geral desta amostra, não são identificados pontos de corrosão.

## 5 CONCLUSÕES

Revestimentos do tipo multicamada foram desenvolvidos e depositados com sucesso usando a técnica de *magnetron sputtering*. O controle preciso da periodicidade foi decisivo para a obtenção de propriedades tribocorrosivas, as quais foram registradas para as multicamadas.

A verificação deste fato comprovou a geração de super-redes de dureza, uma vez que foi identificada uma relação de dependência entre os valores de dureza e de módulo de elasticidade, com o período de modulação dos revestimentos. Foi observada uma dependência dos valores de dureza em função da proporção de TiN presente na multicamada, fato que comprovou que a dureza e o módulo de elasticidade de uma multicamada não depende unicamente do comprimento de modulação. Foi possível analisar que aumentando a proporção de TiN ao revestimento há um acréscimo na dureza e no módulo de elasticidade.

O sucesso na produção das multicamadas permitiu verificar a relação da dependência entre os valores de densidade de corrente de dissolução de ferro com a proporção da camada cerâmica e com o período de modulação dos revestimentos, mostrando que existe uma dependência com a estrutura colunar do TiN. Estes efeitos podem ser resumidos em:

- quanto maior comprimento de modulação, e menor o número de interfaces, maior a  $I_{crit}$  da multicamada;
- quando o comprimento de modulação se aproxima de uma fase crítica (próximo à dureza máxima), há um aumento na  $I_{crit}$  provavelmente a um elevado estress interno;

- quando o comprimento de modulação é menor a  $I_{crit}$  diminui provavelmente devido a predominância da região de mistura entre as monocamadas;

- quanto menor a proporção de TiN entre as camadas individuais do revestimento, menor a tendência a oxidação do substrato.

A dependência da proporção de TiN com a dureza e a densidade de corrente de dissolução de Fe, permitiu encontrar uma região intermediária entre os comprimentos de modulação, onde os revestimentos apresentarem alta capacidade de proteção tribocorrosiva. Em relação ao objetivo principal deste trabalho, pode-se afirmar, pelos resultados obtidos, que existe a possibilidade de se arranjar uma combinação ideal entre o comprimento de modulação e a razão entre a camada metálica e a camada cerâmica, resultando em revestimentos que apresentam simultaneamente elevados valores de dureza e alta resistência à corrosão. As amostras T 50 (1) e T 75(2), apresentaram grande potencial para aplicações práticas, uma vez que proporcionaram de forma simultânea excelente resistência a corrosão e características de super rede de dureza, além dos maiores valores da relação H/E, indicando uma alta resistência ao desgaste mecânico.

Como continuidade deste trabalho pretende-se:

- avaliar a composição do titânio monolítico de forma quantitativa com a utilização da técnica de *XRF*, a fim de se repetir algumas simulações de RBS.

- avaliar a formação das estruturas das multicamadas que possuem os menores comprimentos de modulação através do *XRD*, a fim de se estudar qual a estrutura preferencial ao se variar a proporção da camada cerâmica.

- estudar os efeitos das multicamadas com TiN em sua última camada, tendo em vista que estas foram produzidas paralelamente com as multicamadas produzidas para este trabalho, e não foram avaliadas.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDRADE, E., et all, The influence of the period size on the corrosion and the wear abrasion resistance of TiN/Ti multilayers Surface and Coatings Technology, *Volume 200, 5-6, (2005)1315-1319.*

BEMPORAD, E., SEBASTIANI, M., PECCHIO, C., DE ROSSI, S. High thickness Ti/TiN multilayer thin coatings for wear resistant applications. Surface and Coatings Technology, *Volume 201, (2006) 2155-2165.*

BLANDO, E. Estudo de técnicas de indentação dinâmica para avaliação de materiais na região de nano e microdureza. Dissertação de Mestrado, Porto Alegre, 172 p, 2001.

BLANDO, E. Estudo, desenvolvimento e caracterização de revestimentos do tipo super-rede de dureza. Tese Doutorado, Porto Alegre, 134 p, 2005.

CALLISTER, WILLIAM D., Materials Science and Engineering: An Introduction, John Wiley & Sons, 4° ed., 852 p, USA, 1997.

CHU, W. K., MAYER, J. W. AND NICOLET, M. A., Backscattering Spectrometry. USA: Academic Press, 384 p., 1978.

DOOLITTLE, L.R. Algorithms for the rapid simulation of Rutherford backscattering spectra. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 9 (1995) 344-351.

FEIL, A. F., Deposição e caracterização de filmes finos de  $\text{TiO}_x$  formados por *dc magnetron sputtering* reativo: transição estrutural; Porto Alegre, 2006, 173 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia dos Materiais), PUCRS.

FEIL, A. F., DA COSTA, M. V., KRELING, A. JACOBSEN, S. D., NUNES, R. M., FERNANDES, J. A., VARGAS, A. L. M., BLANDO, E., HÜBLER, R. Influência dos parâmetros de deposição na proteção contra corrosão de tin depositados por biased magnetron sputtering, Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo, 2005,

FREUND, L. B. AND SURESH, S., Thin Film materials: stress, defect formation and surface evolution, UK: Cambridge University Press, 750 p., 2003.

HÜBLER, R, L. Alberts and G. K. Wolf, The dependence of hardness and corrosion protection power of ion- beam-assisted deposition TiN coatings on the ion beam impact angle. *Surface and Coatings Technology*, Volume 60, 549-555, 1993.

HÜBLER, R. Revestimentos Protetores com Filmes Finos de TiN e Multicamadas de Ti/TiN. Porto Alegre, 1994. 201f. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Física, UFRGS, 1994.

HÜBLER, R., Ion Beam Mixing of Ti-TiN Multilayers for Tribological and Corrosion Protection. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research*, Volumes 175-177, 630-636 2001.

HÜBLER\*, R., Cozza, A., Marcondes, T. L., Souza, R. B., Fiori, F. F., Wear and corrosion protection of 316-L femoral implants by deposition of thin films *Surface and Coatings Technology*, Volumes 142-144, 1078-1083, 2001.

IKIM, S. H., BAIK, Y. J., KWON, D. Analysis of interfacial strengthening from composite hardness of TiN/VN and TiN/NbN multilayer hard coatings, *Surface & Coatings Technology* 187, 47–53, 2004.

KOEHLER, J. S., Attempt to design a strong solid, *Phys. Review B*, Vol 2, nº 2, 547 – 551, 1970.

KRELING, A., FERNANDES, J. A., VARGAS, A. L. M., FEIL, A. F., JACOBSEN, S. D., BLANDO, E., HÜBLER, R. Estudo da relação entre a profundidade de

penetração e a espessura total de revestimentos em testes instrumentados de dureza.  
Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo, 2006.

LEAVITT, J. A.; WELLER, M. R.; MCINTYRE Jr., L. C. Backscattering spectrometry. In: TESSMER, J. R.; NASTASI, M. (Eds.) *Handbook of modern ion beam materials analysis*. Pittsburgh: Materials Research Society, 1995. cap. 4

LI, T.S. LI, H. PAN, F. Microstructure and nanoindentation hardness of Ti/TiN multilayered films. *Surface and Coatings Technology*. USA, 137 (2001) 225-229.

MARCONDES, T. L., Deposição de Filmes Finos do Tipo Multicamada e sua Caracterização por Espectroscopia de Retroespalhamento de Rutherford (RBS) e Difração de Raios X (XRD); Porto Alegre, 2003, 92 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia dos Materiais), PUCRS.

MUSIL, J., Hard and superhard nanocomposite coatings, *Surface and Coatings Technology* 125 (2000) 322-330.

PASCHOAL, A., Avaliação da resistência a corrosão em meio fisiológico de metais revestidos com nitreto de titânio. Dissertação de mestrado, São Carlos 1998.

RAMANATHAN, L. Corrosão ao seu Controle, ed. Hemus, São Paulo, 1984.

TEIXEIRA, S.R. Interdifusão e Reação em Bicamadas de Filmes Finos de Fe – Al Submetidas a Tratamento Térmico em Alto Vácuo. *Tese de Doutorado em Ciências*, Porto Alegre, (1989) 163p.

TEPPER, T., et al. Allotropic phase formation in Ti/Zr multilayers *Materials Letters*, Volume 35, 1-2, (1998), 100-107

TENTARDINI, E. K., TiN structural modifications induced by bias voltage in a new dynamic controlled magnetron sputtering apparatus, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, Volumes 175-177, April 2001, Pages 626-629

TENTARDINI, E. K., Construção de um equipamento de deposição tipo magnetron sputtering e sua caracterização através da deposição de filmes finos de

metais e compósitos, Porto Alegre, 2000, 120 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais), PUCRS.

VEPREK, S., VEPREK-HEIJMAN, M. G. J., KARVANKOVA, P., PROCHAZKA, J., Different approaches to superhard coatings and nanocomposites Thin Solid Films 476, 1 – 29, 2005.

YASHAR, P. C. AND SPROUL, W. D., Nanometer scale multilayered hard coatings. Vacuum 55 (1999) 179-190.