

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia

Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais

PPGEM

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS DE (Ti,Al)N DO TIPO
MULTICAMADAS PARA APLICAÇÃO EM MATRIZES

Eduardo Kirinus Tentardini

Tese para obtenção do Título de Doutor
em Engenharia

Porto Alegre
2004

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia

Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais -
PPGEM

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS DE (Ti,Al)N DO TIPO
MULTICAMADAS PARA APLICAÇÃO EM MATRIZES

EDUARDO KIRINUS TENTARDINI
Mestre em Engenharia de Materiais

Trabalho realizado no Departamento de Metalurgia da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGEM, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Porto Alegre
2004

Esta dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Doutor em Engenharia, área de concentração em Ciência dos Materiais, e aprovada em sua forma final, pelo orientador e pela Banca Examinadora do Programa de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker
Co-orientador: Prof. Dr. Roberto Hübler

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Carlos Alberto Achete, COPPE/RJ
Prof. Dr. Ricardo Diego Torres, PUCPR/PR
Prof. Dr. Carlos Eduardo Fortis Kwietniewski, UNISINOS/RS

Prof. Dr. Carlos Arthur Ferreira, 2004
Coordenador do PPGEM

AGRADECIMENTOS

À minha família, em especial aos meus pais, por todo carinho e dedicação dados durante a elaboração deste trabalho.

À Milena Aragão, pelo apoio incondicional e por ter enfrentado todas as dificuldades e ausências, principalmente durante o período em que estive nos Estados Unidos.

Aos meus orientadores Telmo Strohaecker, Roberto Hübler e John Moore, por toda ajuda e conselhos dados.

Ao professor Augusto Kunrath, por sua grande ajuda, principalmente em Golden, onde foi mais que somente um professor, foi um grande amigo, me ajudando em todas as ocasiões, tanto em laboratório como pessoais.

A todos os colegas do LAMEF e, em especial, ao grupo de Engenharia de Superfícies, pela amizade e colaboração.

Aos integrantes do GEPSI - PUCRS, principalmente ao colega Eduardo Blando, pelas medidas e conselhos sobre nanodureza.

Ao professor Thomas Hirsch, do laboratório IWT da Alemanha, pelas análises de GDOES e ao professor Sérgio Ribeiro Teixeira, da IF-UFRGS, pelas análises de LXRD.

Ao CNPQ e CAPES pelo apoio financeiro.

E a todos que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	V
LISTA DE TABELAS	IX
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	X
RESUMO	XI
ABSTRACT	XII
1.0 INTRODUÇÃO	1
2.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
2.1 Filmes finos.....	6
2.1.1. Formação de um filme fino	7
2.2. Nitretos Refratários.....	8
2.2.1.Nitretos intersticiais.....	9
2.2.2.Nitretos Covalentes.....	13
2.3. Filmes finos de (Ti,Al)N.....	15
2.4. Filmes finos tipo multicamadas	16
2.5. Técnicas de deposição.....	18
2.5.1.O processo de sputtering	19
2.5.2.DC sputtering.....	21
2.5.3.Sputtering Reativo	22
2.5.4.Magnetron sputtering.....	23
2.5.5.Bias Sputtering	24
2.6. Matrizes de injeção de alumínio	24
2.7. Técnicas de caracterização.....	26
2.7.1.Espectroscopia de raios X por energia dispersa (EDS)	27
2.7.2.Micro e nanodureza	29
2.7.3.Difração de raios X (XRD).....	33
2.7.4.Espectroscopia Ótica em Descarga Incandescente (GDOS)	36
2.7.5.Calorimetria Diferencial de Varredura	37

3.0	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	40
3.1.	Descrição do equipamento de deposição	40
3.2.	Deposição dos filmes finos de (Ti,Al)N, TiN e AlN	42
3.3.	Procedimento utilizado para depositar as multicamadas (TiAl)N/(TiAl)N, (Ti,Al)N/TiN e (Ti,Al)N/AlN	46
3.4.	Avaliação de diferentes filmes finos a serem utilizados como camada de trabalho	48
3.5.	Caracterizações dos filmes finos.....	54
4.0	RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
4.1.	Filmes finos de (Ti,Al)N.....	56
4.2.	Multicamadas (Ti _{1-x} Al _x)N/(Ti _{1-y} Al _y)N.....	60
	4.2.1. Análise por XRD	60
	4.2.2. Nanodureza.....	65
	4.2.3. Análise por EDS	71
	4.2.3. Análise por GDOS.....	73
	4.2.5. XRD de baixo ângulo	76
4.3.	Técnica de avaliação de revestimentos para ferramentas de injeção de alumínio... 77	
	4.3.1. H13/Al	77
	4.3.2. TiN/Al.....	80
	4.3.3. CrN/Al	82
	4.3.4. (Ti,Al)N/Al (amostra A).....	83
	4.3.5. (Ti,Al)N/Al (amostra C).....	85
	4.3.6. (Ti,Al)N/Al (amostra E)	87
5.0	CONCLUSÕES	89
6.0	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	92

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1	Esquema de um revestimento otimizado que incorpora: camada de adesão, camada intermediária e camada de trabalho.....	2
Figura 2.1	Fotografia feita por microscopia eletrônica de varredura mostrando um filme fino de (Ti,Al)N sobre um substrato de carbeto de tungstênio (ION BOND)...	6
Figura 2.2	Ilustração esquemática mostrando a seqüência de passos durante a nucleação e os primeiros estágios do crescimento do filme.	8
Figura 2.3	Classificação de elementos formadores de nitretos: grupo A: nitretos intersticiais, grupo B: nitretos covalentes, grupo C: nitretos intermediários. Grupo D: nitretos tipo sal e grupo E, nitretos voláteis. Os elementos em negrito (Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, B, Al e Si) formam nitretos refratários.	9
Figura 2.4	Esquema representando a estrutura característico do TiN. As esferas menores são íons N e as esferas maiores íons Ti. A distância <i>a</i> é igual a 0,4240 nm....	11
Figura 2.5	Estrutura da wursita, onde as esferas maiores são íons Al e as esferas menores íons N.	14
Figura 2.6	Micrografia transversal de uma multicamada TiN/(TiAl)N sobre aço inoxidável. A diferença na coloração é atribuída a diferença na composição (BUNSHAD 2001, Cap 5).	17
Figura 2.7	Representação de alguns efeitos que ocorrem na superfície de um sólido resultante do bombardeamento de partículas energéticas.....	20
Figura 2.8	Esquema do sistema de DC <i>sputtering</i>	21
Figura 2.9	Diagrama de equilíbrio ferro-alumínio, mostrando as fases intermetálicas presentes (ASM Handbook, vol 3).....	25
Figura 2.10	Diagrama de equilíbrio ferro-titânio, mostrando a fase TiAl ₃ , que é a mais provável formada pela amostra TiN/Al, em temperaturas próximas a 700°C (ASM handbook, vol 3).	26
Figura 2.11	Esquema de funcionamento de um equipamento de EDS.	28
Figura 2.12	Contagens em função da energia produzido em um equipamento de EDS de uma amostra de aço 316L.	28
Figura 2.13	Gráfico correspondente à aplicação de um completo ciclo carga – descarga em um teste de dureza do tipo IHT.....	31

Figura 2.14	Índices de Miller para planos atômicos em um sistema cúbico.....	33
Figura 2.15	Difração de raios X pelos planos de átomos, mostrando as condições que comprovam a lei de Bragg.	34
Figura 2.16	Gráfico ângulo de difração por intensidade relativa para um α -ferro policristalino.	35
Figura 2.17	Resultado de difração de raios X em baixo ângulo para uma multicamada de TiN/Ti comparada a simulação realizada (Yashar 1999).	36
Figura 2.18	Análise de profundidade de um filme fino de (Ti,Al)N utilizando a técnica de GDOS (HSIEH 1998). Na análise é possível verificar a presença de titânio, alumínio e nitrogênio do filme fino, a camada de adesão de titânio na interface filme fino-substrato e o ferro do substrato.....	37
Figura 2.19	Esquema de um equipamento de DSC.....	38
Figura 2.20	Três transições do polietileno teraftalato obtidos por DSC. A atmosfera utilizada foi nitrogênio e a taxa de aquecimento foi de 20°C/min (SHUGAR 1989).	39
Figura 3.1	Vista superior da câmara de vácuo, mostrando o porta-amostras giratório com quatro posições e a possibilidade de usar até cinco alvos simultaneamente. ...	41
Figura 3.2	Esquema simplificado do controle e do equipamento de deposição pertencente ao grupo ACSEL da CSM.	42
Figura 3.3	Esquema simplificado da câmara de vácuo com os três alvos utilizados para deposição dos filmes finos de (Ti,Al)N.....	43
Figura 3.4	Exemplo de utilização do programa que controla alguns parâmetros de deposição do equipamento <i>magnetron sputtering</i> . Neste exemplo apenas um canal da fonte de potência está conectado ao computador. Nos primeiros dois minutos de deposição a razão atômica Ar/N é de 70/30, a pressão de trabalho é 1,5mBar, e a potência no alvo é 1000W. Após este período de tempo, a razão Ar/N é 30/70, a potência no alvo será de 500W, por trinta segundos. Este ciclo será repetido 10 vezes.....	46
Figura 3.5	Esquema do filme fino para o sistema TiN/Al. Todos os conjuntos de amostra tiveram este padrão, duas camadas do material a ser analisado intercaladas por três camadas de alumínio.....	50
Figura 3.6	Esquema do aparato utilizado para depositar os filmes finos do aço AISI H13. O canhão acelera ions de argônio que colidem com alvo de aço AISI H13, removendo átomos do material, sendo estes depositados no substrato.	52
Figura 3.7	Fotografia mostrando a retirada do filme fino de TiN/Al.	53
Figura 4.1	Análise por EDS das amostras de (Ti,Al)N depositadas.	56

Figura 4.2	Análise por XRD do substrato e dos filmes finos de TiN e AlN depositados. Para fins comparativos, foram utilizados padrões TiN (cúbico 38-1420) e do AlN (hexagonal wursita 25-1133) retirados do programa de identificação PCPDFWIN da Philips®.	58
Figura 4.3	Análise por XRD dos diferentes filmes finos de (Ti,Al)N depositados.	59
Figura 4.4	Análise de XRD das multicamada A/E entre 30° e 40°, mostrando mais especificamente os picos das amostras A, E e das suas multicamadas.	61
Figura 4.5	Análise de XRD das multicamadas A/C entre 30° e 40°, mostrando os picos das amostras A, C e das suas multicamadas.	62
Figura 4.6	Análise de XRD das multicamadas C/E entre 30° e 40°, mostrando os picos das amostras C, E e das suas multicamadas.	63
Figura 4.7	Análise de XRD das multicamadas C/AlN entre 30° e 40°, mostrando os picos das amostras C, AlN e das suas multicamadas.	64
Figura 4.8	Análise de XRD das multicamadas C/TiN entre 30° e 40°, mostrando os picos das amostras C, TiN e das suas multicamadas.	65
Figura 4.9	Gráfico da dureza em relação ao período das multicamadas depositadas.	66
Figura 4.10	Gráfico da dureza plástica do substrato, das amostras A, C e E e das multicamadas que apresentaram os maiores valores de cada grupo estudado.	67
Figura 4.11	Gráfico mostrando a importância da espessura das camadas individuais no aumento de dureza nas multicamadas A/E. O erro na medida foi calculado como sendo 10%.	68
Figura 4.12	Gráfico do módulo de elasticidade em relação à camada individual das multicamadas depositadas.	69
Figura 4.13	Gráfico do módulo de elasticidade do substrato, das amostras A, C, E e das multicamadas que apresentam os valores mais elevados de cada grupo estudado.	70
Figura 4.14	Gráfico mostrando a importância da espessura das camadas individuais no aumento do módulo de elasticidade nas multicamadas A/E. O erro na medida foi calculado em 10%.	71
Figura 4.15	Gráfico de EDS mostrando a presença do substrato, alumínio e titânio nas amostras A/E3, A/E5, A/E10 e A/E20.	72
Figura 4.16	Gráfico de barras da concentração Ti/Al entre as multicamadas A/E3, A/E5, A/E10 e A/E20 feita por EDS.	73
Figura 4.17	Análise por GDOS da multicamada A/E20, mostrando a presença de camadas individuais.	74

Figura 4.18	Análise por GDOS da multicamada A/E20, estimando o percentual atômico dos elementos presentes na multicamadas.....	75
Figura 4.19	Análise por XRD de baixo ângulo da multicamadas A/E3.	76
Figura 4.20	Análise por DSC dos filmes finos H13/Al com cinco diferentes taxas de aquecimento.....	78
Figura 4.21	Análise de XRD na amostra H13/Al, mostrando as análises da amostra como foi depositada, em 600°C e após 1000°C.....	79
Figura 4.22	Análise por DSC dos filmes finos TiN/Al com quatro diferentes taxas de aquecimento.....	80
Figura 4.23	Análise de XRD na amostra TiN/Al, mostrando as análises da amostra como depositada e após 1000°C.....	81
Figura 4.24	Análise por DSC dos filmes finos CrN/Al com quatro diferentes taxas de aquecimento.....	82
Figura 4.25	Análise de XRD na amostra CrN/Al, mostrando as análises da amostra como foi depositada, em 600° C e após 1000° C.....	83
Figura 4.26	Análise por DSC da amostra A de (Ti,Al)N com alumínio para quatro diferentes taxas de aquecimento.....	84
Figura 4.27	Análise de XRD da amostra (Ti,Al)N (A)/Al, mostrando as análises da amostra como foi depositada e após 1000°C.....	84
Figura 4.28	Análise por DSC da amostra (Ti,Al)N (C)/Al com quatro diferentes taxas de aquecimento.....	85
Figura 4.29	Análise de XRD da amostra (Ti,Al)N (C)/Al, mostrando as análises da amostra como foi depositada e após 1000°C.....	86
Figura 4.30	Análise por DSC da amostra (Ti,Al)N (E)/Al com quatro diferentes taxas de aquecimento.....	87
Figura 4.31	Análise de XRD da amostra (Ti,Al)N (C)/Al, mostrando as análises da amostra como foi depositada e após 1000° C.....	88

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	Razão Nitrogênio/Metal dos nitretos intersticiais (limite intersticial =0,59)...	10
Tabela 2.2	Valores de dureza e módulo de elasticidade dos nitretos intersticiais.....	11
Tabela 2.3	Características e propriedades do nitreto de titânio.....	12
Tabela 2.4	Características e propriedades do nitreto de alumínio.....	14
Tabela 2.5	Faixa de composição química do aço para trabalho à quente da classe H13...	24
Tabela 2.6	Regiões de aplicação de testes instrumentados de indentação.....	32
Tabela 3.1	Principais parâmetros de deposição utilizados nos filmes finos de (Ti,Al)N..	44
Tabela 3.2	Potência aplicada em cada alvo de titânio e alumínio, razão Ti/Al e análise de fase dos filmes finos de (Ti,Al)N.....	45
Tabela 3.3	A tabela mostra a potência utilizada em cada alvo para formar cada camada individual das multicamadas.....	47
Tabela 3.4	Tempo necessário para formar camadas de três, cinco, dez e vinte nanômetros de espessura para as amostras A, C, E, TiN e AlN.....	48
Tabela 3.5	Parâmetros para deposição do alumínio, TiN e CrN.....	51
Tabela 3.6	Principais parâmetros de deposição utilizados nos filmes finos do aço AISI H13.....	52

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

Å	angstron
eV	elétron-volt
DC	corrente continua
nm	nanômetro
µm	micrometro
GPa	giga pascal
Λ	período da bicamada
TiN	nitreto de titânio
AlN	nitreto de alumínio
CrN	nitreto de cromo
(Ti,Al)N	nitreto de titânio e alumínio
AISI	American Society for testing and Materials
XRD	difração de raios X
GDOS	espectroscopia ótica de descarga incandescente
EDS	Espectroscopia de raios X por energia dispersa
DSC	calorimetria diferencial de varredura

RESUMO

Existe, por parte da comunidade industrial e científica, uma incessante procura por revestimentos protetores mais resistentes a ambientes cada vez mais agressivos, como aquele encontrado pelas ferramentas de injeção de alumínio. Uma das tendências que surge para aumentar a vida útil destas ferramentas é a de produzir filmes finos compostos por diversas camadas, cada qual tendo sua função específica; um exemplo deste tipo de revestimento é aquele composto por camada de adesão, camada intermediária e camada de trabalho. Neste trabalho, foi proposto estudar a utilização do nitreto de titânio e alumínio (Ti,Al)N, tanto como camada intermediária quanto de trabalho, uma vez que este apresenta alta dureza, grande resistência ao desgaste e superior resistência à oxidação. Para a camada intermediária, foram depositados filmes finos tipo multicamadas $(Ti_xAl_{1-x})N/(Ti_yAl_{y-1})N$, (Ti,Al)N/TiN e (Ti,Al)N/AlN, com variação na estrutura cristalina e na espessura das camadas individuais, pois dependendo da quantidade de alumínio adicionado ao sistema, o (Ti,Al)N apresenta mudanças em algumas de suas propriedades, como estrutura cristalina, dureza e resistência mecânica. Os filmes finos monolíticos de (Ti,Al)N e suas multicamadas foram depositadas por *magnetron sputtering* reativo e caracterizados quanto ao crescimento cristalino, estequiometria, espessura das camadas individuais, dureza e módulo de elasticidade. Na segunda parte deste trabalho, a fim de avaliar a camada de trabalho, é apresentada uma nova técnica de caracterização *in-situ*, que avalia as reações químicas que ocorrem entre o alumínio e os materiais selecionados. Foram comparados entre si o aço AISI H13, os revestimentos nitreto de titânio, nitreto de cromo, e três diferentes composições de (Ti,Al)N, a fim de verificar qual material apresenta o comportamento mais inerte em contato ao alumínio a altas temperaturas. Para tanto, foram utilizadas as técnicas de calorimetria diferencial de varredura (DSC) e difração de raios X (XRD).

ABSTRACT

Presently, the scientific community and industry have shown great interest in developing thin films that can resist increasingly aggressive environments to protect working tools, such as those for aluminum die-casting, for example. One approach to increase their lifetime is to utilize coating systems that incorporate a multitude of layers, each providing a specific function, e.g. an adhesion layer, an intermediate layer and a working layer. The aim of this study is to investigate the use of titanium aluminum nitride (Ti,Al)N as both an intermediate layer and working layer, due to its high hardness, good wear resistance and superior oxidation resistance properties. For its use as an intermediate layer, $(\text{Ti}_x\text{Al}_{1-x})\text{N}/(\text{Ti}_y\text{Al}_{y-1})\text{N}$, (Ti,Al)N/TiN and (Ti,Al)N/AlN multilayer thin films were deposited by reactive magnetron sputtering. Variations in the structure and thickness of each individual layer were made as (Ti,Al)N properties are strongly dependent on the amount of aluminum present in the coating. The crystal structure, stoichiometry, individual layer thickness, hardness and young modulus of these thin films samples were analyzed. In the second part of the study, a new *in-situ* technique was proposed to evaluate bulk and coating materials as working layers. The AISI H13 hot work steel, titanium nitride, chromium nitride and three compositions of (Ti,Al)N coatings were analyzed to verify which material is more inert in contact with high temperature aluminum. The investigation was conducted using Differential Scanning Calorimeter (DSC) and X-ray diffraction (XRD) to evaluate the chemical reactions between the aforementioned materials and aluminum.

1.0 INTRODUÇÃO

Durante as últimas décadas, o interesse na utilização de revestimentos protetores pela indústria metal-mecânica tem aumentado consideravelmente face ao seu emprego bem sucedido em uma grande variedade de aplicações.

Na área de recobrimentos metálicos super-duros, são inúmeras as pesquisas básicas e tecnológicas em relação ao desgaste mecânico de metais recobertos com filmes de nitretos de metais de transição. Grandes avanços têm sido obtidos devido a estes esforços, sendo possível contar, hoje em dia, com diversos benefícios devido à utilização de revestimentos ultra-duros em processos industriais.

As vantagens do uso de filmes finos para revestir superfícies de materiais residem, basicamente, no fato da parte superficial do material revestido adquirir qualidades especiais que modificam e otimizam as propriedades de superfície deste como um todo. Desta maneira, um material simples apresentará propriedades superiores devido as melhores características do conjunto substrato-revestimento (HOLLAND 1985, HÜBLER 1994, SCHUEGRAF 1988, TENTARDINI 2000, VOSSEN 1978).

Mesmo com um significativo avanço no desempenho dos materiais utilizados atualmente, existe, por parte da indústria, uma incessante busca em produzir revestimentos resistentes a ambientes cada vez mais agressivos.

Um exemplo de ambiente severo que os materiais/revestimentos devem tolerar sem apresentarem falhas é em matrizes de injeção de alumínio. A utilização deste processo tem apresentado grande interesse por parte da comunidade industrial, devido principalmente a alta produtividade, baixo custo, e elevada reprodutibilidade das peças produzidas.

Neste tipo de situação, o material utilizado, geralmente o aço AISI H13, deve suportar o surgimento de trincas térmicas devido à ciclagem de aquecimento e resfriamento, além de servir como barreira de difusão e evitar os mecanismos de desgaste e corrosão devido ao ataque químico do alumínio líquido (FROEHLICH 2003, SALAS 2002).

Um dos fenômenos que provoca a corrosão deste tipo de ferramenta é a adesão do alumínio líquido na peça de H13, formando intermetálicos Fe-Al e fragilizando o material. Existem diversas teorias sobre o mecanismo de funcionamento deste tipo de corrosão, mas independente de como esta ocorra, é indiscutível que um dos mais importantes fenômenos que promovem a corrosão é a reação química entre o alumínio e o material da superfície da ferramenta. (HAN 2003, SHANKAR 2000, SHANKAR 2002, VISWANATHAN 2002).

O caso descrito acima é apenas um, dentre inúmeros exemplos, onde os materiais estão expostos a situações de extrema solicitação. Diante destes fatos, é improvável que um revestimento monolítico possa proporcionar um ótimo desempenho em situações onde diversos mecanismos de falha atuam simultaneamente. Por este motivo, uma saída seria a formação de um revestimento que incorpore várias camadas, cada uma com determinadas funções, como por exemplo, adesão ao substrato, aumento de dureza, resistência ao desgaste e à corrosão/oxidação, etc. Um sistema deste tipo de revestimento é proposto na Figura 1.1.

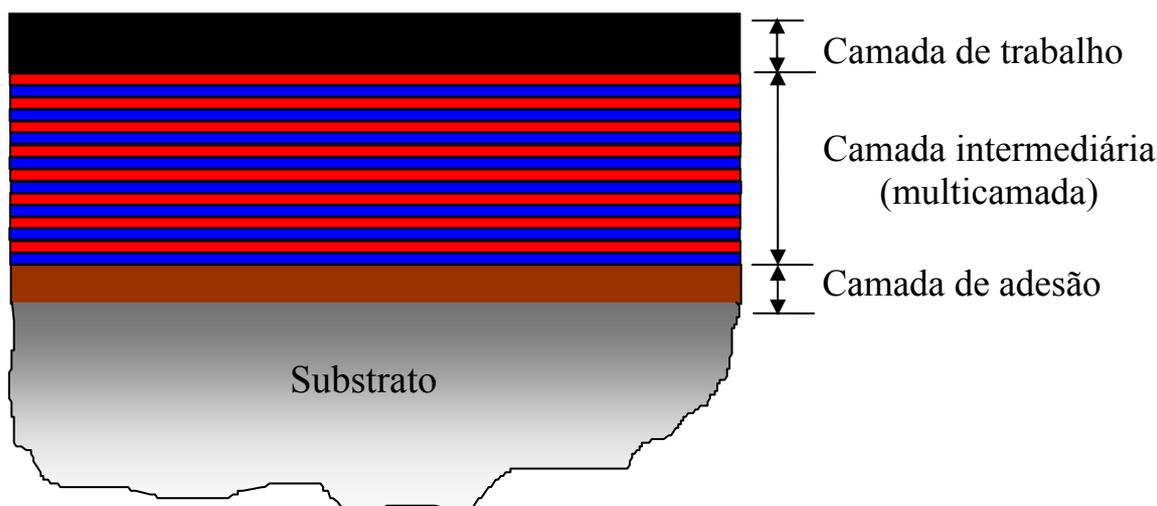


Figura 1.1 Esquema de um revestimento otimizado que incorpora: camada de adesão, camada intermediária e camada de trabalho.

Neste sistema proposto, o revestimento é composto por três partes, tendo cada uma as seguintes funções:

- Camada de adesão, com a finalidade específica de aumentar a aderência do revestimento com o substrato;
- Camada intermediária, tendo como principais funções o aumento de dureza, resistência à corrosão, acomodação de tensões residuais e aumento da resistência à propagação de trincas.

- Camada de trabalho, com a função de possuir grande resistência à oxidação e ser a mais inerte possível ao alumínio, evitando a formação de intermetálicos.

Este sistema composto por várias camadas, cada qual com sua função, já foi descrito por inúmeros autores, como Bell, Holberg, Matthews, Salas e Zlatanovic. O foco deste trabalho não está em sugerir um novo modelo de filme fino, mas sim, estudar novos filmes finos tipo multicamadas a serem utilizados como camada intermediária, e descrever uma nova técnica auxiliar para avaliar a melhor camada de trabalho para aplicações em ferramentas de injeção de alumínio. Por se tratar de assuntos independentes, estes serão discutidos separadamente ao longo do trabalho.

A primeira parte do trabalho discutirá o estudo comparativo realizado para a deposição de filmes finos de nitreto de titânio e alumínio (Ti,Al)N puros e multicamadas de $(Ti_xAl_{1-x})N/(Ti_yAl_{y-1})N$.

O (Ti,Al)N é um dos filmes finos mais utilizados atualmente frente a aplicações contra desgaste mecânico, corrosão e oxidação. Algumas propriedades deste material estão fortemente relacionadas à razão Ti/Al presente no filme fino. Por exemplo, até 55% de alumínio presente no filme fino, o (Ti,Al)N apresenta a estrutura cristalina típica do nitreto de titânio (TiN); acima deste valor, o revestimento muda sua estrutura cristalina para a fase do nitreto de alumínio (AlN), modificando significativamente algumas propriedades como dureza, resistência mecânica e à corrosão (BUJAK 2003, CHAKRABARTI 2002, HSIEH 1998, IKEDA 1991).

Por apresentar estas características, os filmes finos de (Ti,Al)N se mostram adequadas para serem utilizados em uma área muito pesquisada atualmente, as multicamadas. Este tipo de revestimento consiste de filmes finos de dois ou mais materiais depositados alternadamente um sobre outro, podendo ocorrer um efeito de aumento de dureza do revestimento (COOKE 2003, MANAILA 2002; MUSIL 2000, YASHAR 1999).

Existem diversos tipos de multicamadas descritas na literatura, TiN/Ti (HÜBLER 1994), TiN/CrN (NORDIN 1999), (TiAl)N/TiN (ANDERSEN 2000, HSIEH 1998, LEE 2003, WEBER 2004). Entretanto, mesmo com o aumento de dureza, geralmente existe um dos materiais formadores das camadas que apresenta um comportamento não adequado ao meio em que este é exposto. No caso de multicamadas $(Ti_xAl_{1-x})N/(Ti_yAl_{y-1})N$, isto não ocorre, pois as camadas formadoras são as mesmas, só havendo a mudança na razão Ti/Al em cada camada.

Nesta etapa do trabalho, filmes finos de (Ti,Al)N, com diversas razões Ti/Al, e multicamadas de $(\text{Ti}_x\text{Al}_{1-x})\text{N}/(\text{Ti}_y\text{Al}_{1-y})\text{N}$, com diferentes espessuras de camadas individuais, foram depositados por *magnetron sputtering* e caracterizados quanto a composição, crescimento cristalino, dureza e módulo de elasticidade.

A utilização do (Ti,Al)N em multicamadas ainda não foi documentado pela literatura especializada, mas imagina-se que utilizando as técnicas corretas, seja possível obter revestimentos com altos valores de dureza, permanecendo as camadas individuais com as excelentes propriedades tribológicas dos filmes de (Ti,Al)N.

A segunda parte deste trabalho prevê o estudo de uma nova técnica para selecionar revestimentos a serem utilizados como camada de trabalho em ferramentas de injeção de alumínio.

A técnica consiste em monitorar reações via Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) e depois analisar o produto destas reações por Difração de raios X (XRD). A análise de DSC informa onde começa, o número e o tipo de reação (exo ou endotérmica) que pode ocorrer entre o alumínio e o material do revestimento.

Neste estudo, o aço H13 (material base utilizado em ferramentas de injeção de alumínio) foi comparado com alguns dos materiais mais utilizados neste tipo de aplicação, TiN, CrN e três diferentes composições de (Ti,Al)N.

Para realizar este trabalho, foram depositadas seis diferentes amostras que foram comparadas entre si, Al/H13, Al/TiN, Al/CrN e três tipos de Al/(Ti,Al)N. Estas amostras foram depositadas na seqüência Al/M/Al/M/Al, sendo M o material a ser estudado. Como cada camada individual de material está entre duas camadas de alumínio, a área de contato entre o material a ser analisado e o alumínio é otimizada, o que é de suma importância, pois a quantidade de material analisada é pequena.

Estas amostras foram removidas do substrato, postas em cadinhos de alumina e aquecidas no equipamento de DSC de 20 a 1000°C. Estas foram então analisadas por difração de raios X em seu estado original, após o surgimento de alguma reação exo ou endotérmica e após alcançarem 1000° C. Esta análise mostrará se houve a formação de algum intermetálico e, em caso afirmativo, em que temperatura houve esta reação.

Este estudo não pretende investigar todo o processo de corrosão e desgaste existente em aplicações a altas temperaturas entre o alumínio e o revestimento, mas sim,

apresentar uma técnica complementar no estudo destes fenômenos. Além disso, a técnica se torna uma importante ferramenta na seleção e comparação de novos revestimentos usados em ferramentas de injeção de alumínio.

2.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Filmes finos

O tratamento de superfícies através da deposição de filmes finos faz parte da ciência que estuda novos materiais. Os avanços nesta área estão ligados diretamente à tecnologia de deposição de filmes finos cerâmicos, a qual tem recebido cada vez mais importância em aplicações industriais, como, por exemplo, proteção para um material base sujeito a esforços mecânicos envolvendo desgastes mecânico e corrosivo.

Filmes finos são películas delgadas de um determinado material que é depositado em um substrato. A espessura destes filmes, normalmente, vai desde poucos angstroms (10^{-10} m) até alguns micrômetros. Porém, não é apenas a espessura que determina se um revestimento é ou não um filme fino, mas sim a razão entre espessura do filme e a espessura do substrato. A Figura 2.1 mostra uma foto de um filme fino de (Ti,Al)N depositado sobre carvão de tungstênio.

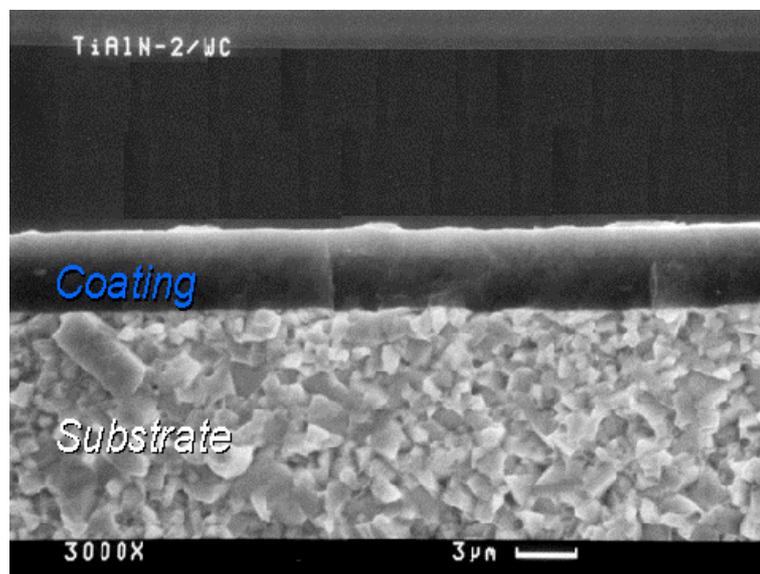


Figura 2.1 Fotografia feita por microscopia eletrônica de varredura mostrando um filme fino de (Ti,Al)N sobre um substrato de carvão de tungstênio (ION BOND).

Filmes finos não só são interessantes pela sua espessura, mas também porque a razão entre a área de sua superfície e o seu volume é tão grande que as propriedades de

superfície se tornam muito importantes, uma vez que, pelo menos ao meio exterior, o material a ser revestido possuirá as mesmas propriedades do filme fino.

Atualmente, o seu uso está presente nos mais diversos setores, como na indústria metal – mecânica, em diferentes campos das áreas de engenharia, medicina, odontologia, indústria alimentícia e até nas áreas visando efeitos de decoração.

2.1.1. Formação de um filme fino

Filmes finos podem ser produzidos por uma grande variedade de processos, mas em qualquer um deles há duas etapas básicas de formação, a nucleação e o crescimento.

Quando átomos colidem contra uma superfície, eles perdem energia para esta. Estes átomos adsorvidos podem se difundir na superfície interagindo com outros átomos adsorvidos ou re-evaporarem. Uma fração dos átomos adsorvidos pode iniciar a formação de um ilha, que poderá crescer em tamanho e coalescer, formando um filme contínuo.

Durante a condensação, os átomos adsorvidos possuem um grau de mobilidade na superfície que é determinado pela sua energia cinética e pela força e tipo de interação entre os átomos adsorvidos e a superfície. Uma forte interação superfície-átomo irá dar uma alta densidade ao núcleo e uma fraca interação irá resultar em um núcleo espaçado.

A Figura 2.2 mostra as etapas seqüenciais durante os primeiros estágios da formação de um filme.

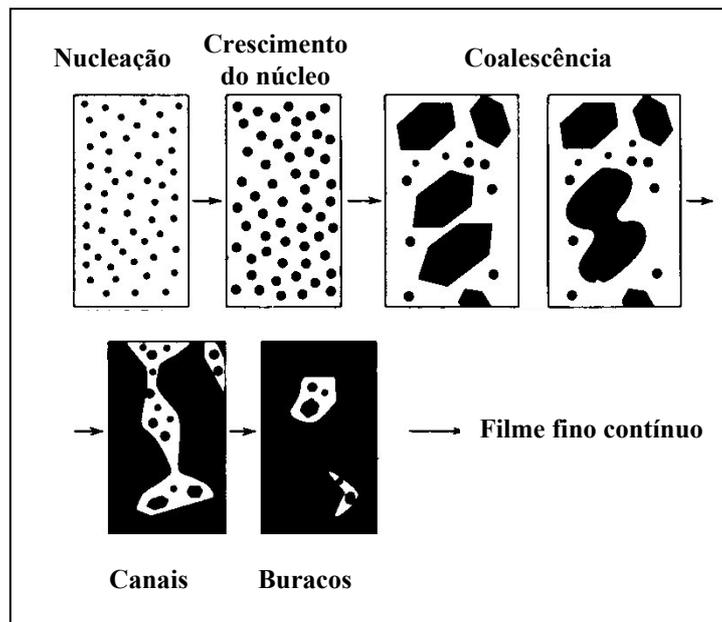


Figura 2.2 Ilustração esquemática mostrando a seqüência de passos durante a nucleação e os primeiros estágios do crescimento do filme.

Os primeiros núcleos observáveis correspondem à resolução do microscópio eletrônico de varredura. Com maior tempo de deposição, a média dos tamanhos e da densidade dos núcleos aumenta, chegando a valores de 10^{10} a 10^{12} núcleos / cm^2 , correspondendo a um tamanho médio das ilhas de 10 a 100 nanômetros. Continuando a deposição, ocorre a coalescência dos núcleos, e as grandes ilhas continuam a crescer e capturando os átomos adsorvidos e pequenos agrupamentos e, eventualmente, com outras grandes ilhas formando um filme semi-contínuo com uma rede de canais e buracos, até o filme se tornar contínuo (BUNSHAD 1982, MATTOX 1998).

2.2. Nitretos Refratários

Nitretos são compostos formados pelo nitrogênio em conjunto com elementos de menor ou igual eletronegatividade que ele, ou seja, que estejam à sua esquerda na tabela periódica. O termo nitreto refratário, utilizado neste trabalho, define um nitreto com ponto de fusão acima de 1800°C e com alta estabilidade química.

Nitretos refratários são materiais com inúmeras aplicações na indústria, além de serem de grande interesse da comunidade científica. Muitas destas aplicações são recentes, embora alguns destes nitretos sejam conhecidos a mais de 100 anos.

A importância dos nitretos refratários está crescendo rapidamente, não apenas pelo seu uso bem sucedido em ferramentas de corte, mas também pelo promissor uso em

diversas outras aplicações, como circuitos eletrônicos, isolantes elétricos, semicondutores, etc (CARVALHO 2001).

Os nitretos podem ser classificados em cinco diferentes categorias, isto é, nitretos intersticiais, covalentes, intermediários, tipo sal e voláteis, como mostra a Figura 2.3. Esta divisão é baseada na estrutura eletrônica e características da ligação eletrônica.

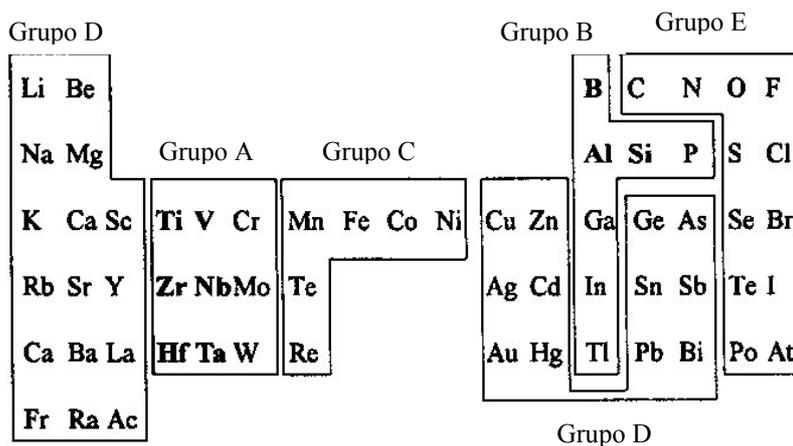


Figura 2.3 Classificação de elementos formadores de nitretos: grupo A: nitretos intersticiais, grupo B: nitretos covalentes, grupo C: nitretos intermediários. Grupo D: nitretos tipo sal e grupo E, nitretos voláteis. Os elementos em negrito (Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, B, Al e Si) formam nitretos refratários (ANDREW 1996).

Os nitretos refratários são conhecidos por serem resistentes ao desgaste, possuírem alta dureza, alto ponto de fusão e boa resistência química. Estes nitretos podem ser divididos em dois tipos, intersticiais e covalentes, respectivamente grupos A e B da Figura 2.3.

2.2.1. Nitretos intersticiais

Neste tipo de nitreto, a diferença em eletronegatividade entre o nitrogênio e o metal é grande, assim como a diferença no tamanho atômico, tanto que os átomos de nitrogênio se posicionam entre os interstícios da rede do metal.

Para formar um nitreto intersticial, a razão do raio do nitrogênio e o metal base deve ser menor que 0,59, como mostra a Tabela 2.1.

Tabela 2.1 Razão Nitrogênio/Metal dos nitretos intersticiais (limite intersticial =0,59)

Grupo IV	Grupo V	Grupo VI
Ti-N=0,504	V-N=0,553	Cr-N=0,584
Zr-N=0,463	Nb-N=0,508	Mo-N=0,534
Hf-N=0,467	Ta-N=0,508	W-N=0,531

As ligações eletrônicas dos nitretos intersticiais são na sua maioria metálicas, entretanto há algumas covalentes e iônicas, dando a este tipo de nitreto características como alta condutividade elétrica e térmica (como os metais) e alto ponto de fusão, alta dureza e inércia química, como as cerâmicas (ANDREW 1996, CARVALHO 2001). Apenas os nitretos do grupo IV e V da tabela periódica são considerados refratários.

As ligações dos nitretos intersticiais não estão ainda completamente entendidas. Suas características e propriedades indicam que são mais do que uma simples solução de átomos de nitrogênio dentro de uma rede de metais de transição.

Diversas estruturas e fases cristalinas podem ser formadas pelos nitretos intersticiais, sendo a mais comum o mononitreto, geralmente expressado como MN (M=metal). Os mononitretos, com exceção do WN, possuem uma estrutura cúbica de face centrada (fcc) onde as sucessivas camadas seguem a seqüência ABCABC. O nitreto de titânio (TiN) é um destes materiais que possui este tipo de estrutura, como mostra a Figura 2.4.

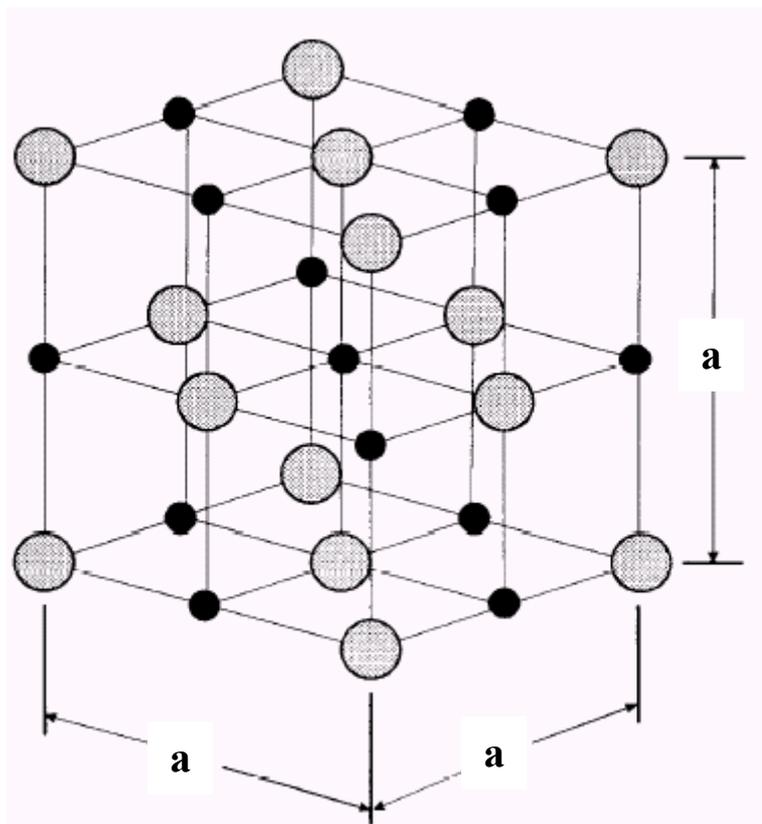


Figura 2.4 Esquema representando a estrutura característico do TiN. As esferas menores são íons N e as esferas maiores íons Ti. A distância a é de 0,4240 nm.

Os nitretos do grupo IV da tabela periódica geralmente são mais duros que os do grupo V, o que reflete a grande contribuição das ligações metal-nitrogênio nestes compostos. A Tabela 2.2 mostra a diferença em dureza e módulo de elasticidade dos nitretos intersticiais.

Tabela 2.2 Valores de dureza e módulo de elasticidade dos nitretos intersticiais.

Composto	Dureza (GPa)	Módulo de elasticidade (GPa)
TiN	18-21	251
ZrN	15,8	397
HfN	16,3	-
VN	14,2	357
NbN	13,3	493
TaN	11,0	-
CrN	15-18	-

Como revestimento protetor, o nitreto intersticial mais utilizado é o nitreto de titânio (TiN). Este material possui características especiais, como alta dureza, boa adesão

em aços, melhora frente ao desgaste abrasivo, alta estabilidade química, além de possuir coloração dourada metálica, podendo ser utilizado como revestimento decorativo (HUANG 1994, HÜBLER 1994, KWIETNIEWSKI 2000, WUHRER 1996, ZLATANOVIC 1989). Um resumo das propriedades do TiN é mostrado na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 Características e propriedades do nitreto de titânio.

Composição	TiN _{0,6} a TiN _{1,1}
Espessura do revestimento	1 a 6 µm
Cor	dourada
Ponto de fusão	2950°C
Condutividade térmica	19,2 W/m°C para um monocristal
Resistividade elétrica	20 µΩ cm
Dureza	18-21 GPa
Módulo de elasticidade	251 GPa
Resistência à oxidação	começa a oxidar em aproximadamente 600°C
Resistência química	inerte para a maioria dos reagentes em temperatura ambiente

Além do nitreto de titânio, um dos nitretos intersticiais mais utilizados como filme fino é o nitreto de cromo (CrN). Este revestimento possui excelentes propriedades frente à corrosão e ao desgaste, sendo mais adequado que o TiN em diversas situações (PANJAN 2001).

O CrN apresenta uma coloração cinza metálica, e dureza entre 15 e 20 GPa, que é o dobro da dureza do cromo. Por possuir grãos finos e tensões compressivas baixas, é possível depositar filmes finos com espessura maior (10 a 25 µm) do que os revestimentos convencionais (NAVINSEK 1997).

Sendo um revestimento mais macio, espesso e dúctil em comparação ao TiN, o CrN possui vantagens em revestir substrato macios, além de ser uma grande alternativa em processos à alta temperatura, como ferramentas de injeção e estampagem, pois o CrN oxida somente acima de 800°C.

2.2.2. Nitreto Covalentes

Diferentemente dos nitretos intersticiais, os nitretos covalentes não são compostos metálicos. A diferença em eletronegatividade e tamanho atômico entre o nitrogênio e os outros elementos é pequena e suas ligações eletrônicas são essencialmente covalentes. Eles incluem os nitretos do grupo XIII (B, Al, Ga, In, Tl) mais o Si e o P. Destes, somente os nitretos de boro, silício e alumínio são considerados refratários. Estes três nitretos possuem as seguintes características:

- alto ponto de fusão;
- termicamente e quimicamente inertes;
- ligações eletrônicas são na sua grande maioria covalentes;
- baixa densidade;
- bons isolantes elétricos;
- duros e resistentes, como os materiais cerâmicos;
- produzidos industrialmente em importantes aplicações.

Os nitretos covalentes possuem uma estrutura cristalina e atômica relativamente simples, sendo menos complexa que os nitretos intersticiais.

Apesar do nitreto cúbico de boro possuir uma posição de destaque entre os nitretos covalentes por sua alta dureza, o nitreto de alumínio, pela sua utilização neste trabalho, será o único nitreto covalente abordado nesta seção.

O nitreto de alumínio foi primeiramente produzido e identificado em 1907, mas somente em 1980 o seu custo foi reduzido para permitir o desenvolvimento em aplicações industriais.

O AlN é um dos materiais mais estáveis existentes, com a combinação não usual de alta condutividade térmica (comparável a dos metais) e excelente resistividade elétrica (comparável aos melhores isolantes). A Tabela 2.4 mostra as principais propriedades do nitreto de alumínio.

Tabela 2.4 Características e propriedades do nitreto de alumínio.

Composição	AlN
Cor	branco quando puro, cinza com impurezas
Ponto de fusão	2200°C
Condutividade térmica	até 320 W/m°C para um monocristal
Resistividade elétrica	$10^{13} \Omega\text{cm}$
Dureza	12-19 GPa
Módulo de elasticidade	315 GPa
Resistência à oxidação	até 1350°C
Resistência química	inerte para a maioria dos reagentes em temperatura ambiente

A estrutura do nitreto de alumínio (AlN) pode ser hexagonal (wursita), hexagonal compacta (hcp) ou cúbica, sendo a primeira a mais comum para este material. Um esquema da estrutura da wursita é mostrado na Figura 2.5.

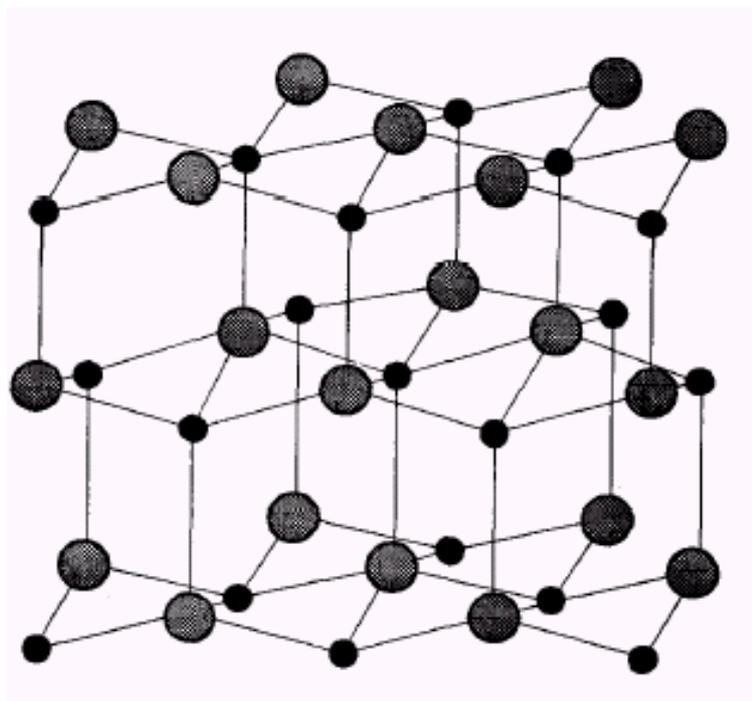


Figura 2.5 Estrutura da wursita, onde as esferas maiores são íons Al e as esferas menores íons N.

A estrutura cristalina do AlN pode ser visualizada como duas sub-redes cúbicas de face centrada interligadas, uma consistindo inteiramente de átomos de alumínio e outra exclusivamente de átomos de nitrogênio.

O principal uso de filmes finos de AlN é na área de semicondutores e óptica, devido à sua alta condutividade térmica e baixa condutividade elétrica (OLIVEIRA 2004).

2.3. Filmes finos de (Ti,Al)N

Mesmo o TiN possuindo uma posição dominante em revestimentos contra desgaste mecânico e corrosivo, esforços continuam sendo feitos para se desenvolver revestimentos cada vez mais eficientes. Por exemplo, sabe-se que o TiN oxida rapidamente em temperaturas a partir de 600°C, formando TiO₂. Devido a grande diferença em volume molar entre o TiO₂ e TiN, surgem tensões compressivas na camada de óxido resultando na separação do filme com o substrato, o que o torna inadequado em diversas aplicações tribológicas. (ANCIELLO 1992, CARVALHO 2003, MUSIL 2000, OHNUMA 2003, PALDEY 2003, RAFAJA 2004, WUHRER 1996).

Um revestimento mais adequado para aplicações a altas temperaturas é o (Ti,Al)N, que possui maior resistência à oxidação, comparado ao TiN. O (Ti,Al)N forma uma densa camada de Al₂O₃ na parte mais externa do revestimento, protegendo o conjunto substrato-filme fino contra futura oxidação (BATISTA 2003, CARVALHO 2001, KERKHOFS 1994, LIN 1996, PALMER 1995, PANJAN 1999, PANJAN 2003, SHEW 1997, SHUM 2003, WEI 2001, ZHOU 1999).

Desta forma, tem sido reportado que o nitreto de titânio e alumínio (Ti,Al)N é um material bastante interessante para a indústria, pois possui elevada dureza (28-32 GPa), alto ponto de fusão, superior resistência à corrosão e boa estabilidade termodinâmica. Por apresentar estas características, o (Ti,Al)N é um excelente candidato para uso em revestimentos ópticos, barreira de difusão em microeletrônica, e principalmente revestimentos para fins tribológicos (PALDEY 2003a, PALDEY 2003b, SHUM 2004).

O (Ti,Al)N possui a mesma estrutura cristalina do TiN (cúbica), substituindo o titânio pelo alumínio. Com essa substituição, o parâmetro de rede vai diminuindo com o maior número de átomos de alumínio, uma vez que o átomo de alumínio é menor que o do titânio, sendo o raio atômico do alumínio e titânio igual a 0,053 e 0,068 nanômetros, respectivamente (CALISTER 1996). Acima de 55% de alumínio, a estrutura cristalina do (Ti,Al)N muda para a fase hexagonal (wursita), típica do AlN, modificando completamente as propriedades do material (HSIEH 1998, PALDEY 2003A, PALDEY 2003B, RAUCH 2002, SHUM 2004).

Diversos estudos estão sendo realizados a fim de se verificar em quais condições o (Ti,Al)N apresenta suas melhores propriedades frente à corrosão e ao desgaste mecânico. Geralmente, o filme fino com maior quantidade de alumínio é mais indicado em aplicações a altas temperaturas, enquanto que em aplicações contra desgaste mecânico o revestimento com maior quantidade de titânio é mais utilizado (LEE 2003, MANAILA 2002, OHNUMA 2003, PALDEY 2003, SHUM 2004).

2.4. Filmes finos tipo multicamadas

Apesar dos filmes finos citados anteriormente apresentarem uma significativa melhora comparados aos materiais não revestidos, existe uma incessante busca por materiais com propriedades cada vez melhores. Isto levou ao desenvolvimento de revestimentos cada vez mais específicos voltados para suprir a demanda de determinadas aplicações que exigem alta performance. Assim, foram desenvolvidos revestimentos diferenciados, destacando-se entre eles, filmes tipo multicamada.

As multicamadas são filmes finos onde foram depositadas camadas de dois ou mais materiais alternadamente um sobre outro. Estes revestimentos podem apresentar características bastante interessantes, por exemplo:

- Inibir a propagação de trincas: em revestimentos monolíticos, as trincas geralmente se propagam direto até o substrato. Já nas multicamadas, essas trincas são geralmente desviadas nas interfaces, impedindo que a trinca alcance o substrato (PANJAN 2003).
- Melhora nas propriedades de superfície: este efeito ocorre devido à deposição de camadas que separadamente possuem diferentes tipos de efeitos na superfície, como proteção à corrosão, proteção ao desgaste, isolamento térmico, condutividade elétrica, barreira de difusão e adesão ao substrato (ANDERSEN 2000, DURAND 2003, HOLMBERG 2000, LEE 2003, LEWIS 2004, WEBER 2004).

Nos últimos dez anos, uma nova classe de multicamadas tem surgido e exibido alta dureza, o que tornou o estudo destes revestimentos ainda mais interessante em aplicações tribológicas. Essa classe especial de multicamadas, denominadas super-redes de dureza, tem sido objeto de vários estudos recentes para determinar os mecanismos deste aumento de dureza, como o efeito Hall-Petching, travamento de deslocamentos pelas interfaces das

camadas, efeito de supermódulo, etc. Atualmente a teoria mais aceita é que não existe um efeito único dominante, e sim a soma destes efeitos resultando no aumento de dureza das super-redes (VEPREK 1995).

As super-redes de dureza são revestimentos que apresentam alta resistência mecânica, principalmente altos valores de dureza, maiores que 50 GPa, de acordo com os materiais que a constituem. (MUSIL^a 2000).

Esse aumento de dureza geralmente ocorre quando a bicamada Λ possui espessura da ordem de poucos nanômetros, geralmente valores menores que 10 nanômetros (YASHAR 1999; MUSIL^a 2000; MUSIL^b 2000; ANCIELLO, 2003). A Figura 2.6 mostra uma fotografia por microscopia eletrônica de transmissão de um filme fino tipo multicamada.

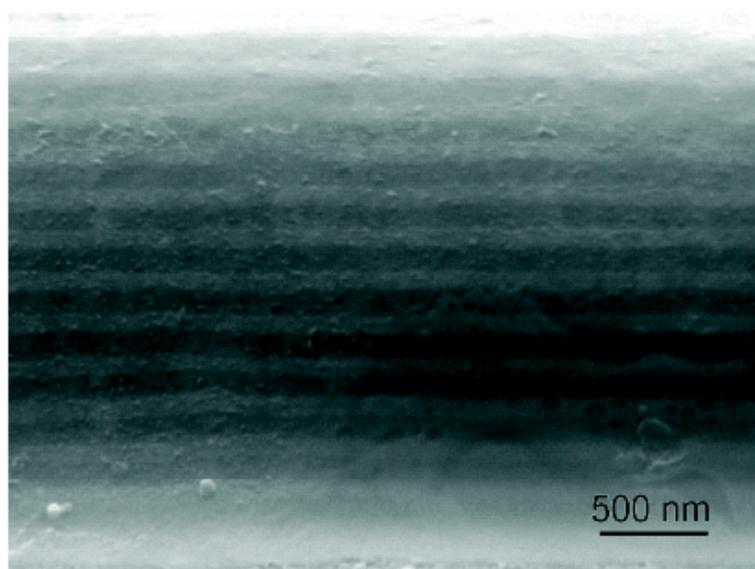


Figura 2.6 Micrografia transversal de uma multicamada TiN/(TiAl)N sobre aço inoxidável. A diferença nos tons é atribuída a diferença na composição (BUNSHAD 2001, Cap 5).

As multicamadas podem ser divididas em duas categorias: isoestruturadas e não-isoestruturadas.

As multicamadas isoestruturadas são aquelas em que as camadas individuais têm a mesma estrutura cristalina, permitindo o deslizamento de discordâncias entre as interfaces das camadas individuais. A maioria dos trabalhos realizados até o momento com este tipo de multicamada envolve principalmente nitretos de metais de transição, tais como TiN, VN, NbN, etc. Estes nitretos já possuem, naturalmente, alta dureza e quando depositados

como multicamadas, podem atingir valores de dureza extremamente altos, chegando a 55,6 GPa para multicamadas formadas por TiN/VN e 55,2 GPa para multicamadas de TiN/NbN (YASHAR 1999).

As multicamadas não-isoestruturadas consistem de camadas com estruturas cristalinas diferentes, o que funciona como uma barreira para o movimento das discordâncias. A análise de dureza neste tipo de super-redes é geralmente mais complexa comparada com multicamadas isoestruturadas. Por exemplo, quando dois materiais com diferentes estruturas cristalinas são depositados em uma estrutura de multicamada, uma camada pode cristalizar em uma estrutura metaestável, que não forma uma interface coerente com a outra camada. As propriedades mecânicas de uma estrutura metaestável não são completamente entendidas, tornando-se difícil prever a dureza do composto.

Vários nitretos não-isoestruturados têm sido depositados, incluindo multicamadas formadas por TiN/AlN com dureza de 40 GPa e TiN/CN com dureza de 50 GPa (SETOYAMA 1996). Todos estes revestimentos possuem camada individual da ordem de dois a três nanômetros.

Outros exemplos de multicamadas são as formadas por metais puros e nitretos. Neste tipo de revestimento o metal possui a ductilidade enquanto que o nitreto possui alta dureza, resultando em dificuldades no movimento das discordâncias, pois geralmente as camadas possuem diferentes estruturas cristalinas. Já foram reportadas multicamadas de TiN/Ti e HfN/Hf com valores de dureza superiores a 50 GPa (YASHAR 1999).

2.5. Técnicas de deposição

Originalmente, podiam-se dividir as diferentes técnicas de deposição em dois grupos: deposição física (PVD) e deposição química (CVD) de vapor. O primeiro tipo utiliza câmaras de alto vácuo e consiste em depositar o material que irá compor o filme fino levando-o desde a fonte até o substrato, enquanto que, no segundo caso, a geração do filme se dá por meio de uma reação química nas proximidades do substrato. Neste caso, não é preciso utilizar câmaras de vácuo, porém é necessária uma temperatura elevada para gerar o filme fino no substrato (HÜBLER 1994).

Atualmente, visto que várias técnicas utilizam tanto processos físicos como químicos, é comum estas serem agrupadas em função de outras características, como por

exemplo: técnicas assistidas por plasma, por feixes de íons, etc. Dentre inúmeras técnicas de deposição, destaca-se a técnica de desbastamento iônico, conhecido como *sputtering*. Esta técnica será discutida na próxima seção, porém uma análise completa das várias técnicas de deposição existentes pode ser encontrada em Bunshad, Holland, Mattox, Schegraf e Stuart.

2.5.1. O processo de sputtering

Quando átomos, íons, ou moléculas colidem com um sólido, vários fenômenos podem ser iniciados, dependendo principalmente da natureza dos átomos do sólido, da partícula incidente (massa, carga) e da energia cinética destas partículas, sendo este último, em grande parte, o fator que ditará qual efeito ocorrerá.

Por exemplo, em partículas massivas com energia baixa (<5 eV), as partículas sofrerão preferencialmente um retroespalhamento, mas também ocorrerão fenômenos como acomodação, adesorção e transferência de momentum linear.

Se a energia da partícula for muito grande (>10 keV), as partículas incidentes, em grande parte, penetram no material, provocando o fenômeno da implantação iônica.

Entretanto, se a partícula possuir uma energia cinética entre esses dois valores, alguns processos podem ser iniciados. Uma pequena fração das partículas incidentes sofre retroespalhamento em colisões com átomos da superfície, porém a grande maioria das partículas incidentes é freada em colisões com átomos e elétrons do sólido.

No final deste último processo, as partículas incidentes podem ser capturadas e acumuladas no sólido ou, dependendo da reatividade química e da temperatura do sólido, elas podem se difundir de volta para a superfície ou para o volume do sólido (*bulk*).

O impacto das partículas com a superfície de um sólido pode gerar também a emissão de elétrons e fótons. Os elétrons podem ser gerados por emissão potencial, emissão cinética, ou emissão Auger de partículas ejetadas. Fótons podem ser originados de retroespalhamento ou das partículas ejetadas.

A Figura 2.7 mostra algumas das interações mais frequentes que ocorrem quando partículas colidem com um sólido.

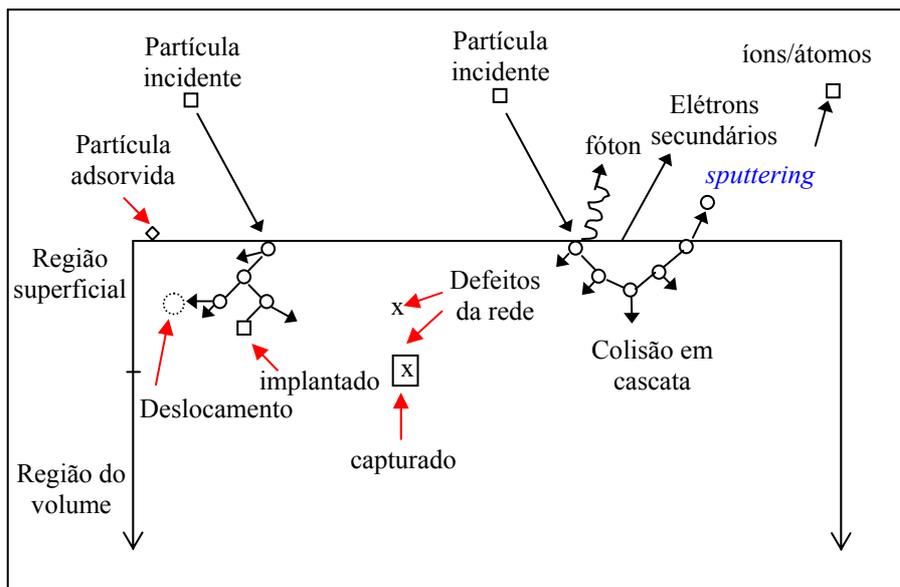


Figura 2.7 Representação de alguns efeitos que ocorrem na superfície de um sólido resultante do bombardeamento de partículas energéticas.

A energia transferida aos átomos da rede do sólido faz com que estes sejam empurrados para novas posições, podendo originar uma colisão em cascata, ocorrendo a possibilidade de ocorrer a ejeção de átomos da superfície. Esse efeito é chamado *sputtering*.

Sputtering é a remoção de material da superfície de um sólido através do impacto de partículas energéticas. O material ejetado deste bombardeamento da superfície consiste predominantemente de átomos simples e às vezes clusters do mesmo átomo ou de diversos. As partículas ejetadas possuem uma energia entre 10 e 100 eV (BUNSHAD 1982, MATTOX 1998, OHRING, SCHUEGRAF 1988, STUART 1983, VOSSEN 1991).

No processo de *sputtering*, o momento das partículas incidentes é um fator determinante para a ocorrência do fenômeno. Por exemplo, um íon de hidrogênio ou hélio com energia de 3000 eV irá causar muito pouco *sputtering* comparado com um íon de argônio com os mesmos 3000 eV, simplesmente porque aqueles íons são muito leves e possuem menos momento linear que os íons de argônio.

Para que o processo de *sputtering* seja eficiente, a partícula incidente deve possuir dimensões atômicas. Uma partícula muito pequena, como um elétron, não possui seção transversal de choque suficiente para ser efetiva, enquanto que uma partícula grande, devido ao seu volume, não interage com átomos individuais ou moléculas da superfície. Por este motivo, os gases se prestam perfeitamente como partículas incidentes no processo

de *sputtering*. Para assegurar que não haja nenhuma reação química entre a partícula incidente e o material do alvo, um gás nobre é normalmente utilizado. Em geral, é utilizado o argônio devido ao seu elevado número de massa e a sua facilidade de obtenção na forma pura.

Com o passar dos anos, diversas técnicas dentro do processo de *sputtering* foram desenvolvidas a fim de aumentar a eficiência do processo e a qualidade dos filmes finos. Pode-se citar algumas que foram utilizadas neste trabalho, como o uso de fontes de corrente contínua (DC), *sputtering* reativo, *magnetron sputtering* e *bias sputtering*.

2.5.2. DC sputtering

Tudo que foi mencionado até agora neste capítulo diz respeito à DC *sputtering*, conhecido como diodo *sputtering*.

No caso mais simples de DC *sputtering*, o sistema é operado com uma fonte de corrente contínua. Um esquema deste sistema é mostrado na Figura 2.8.

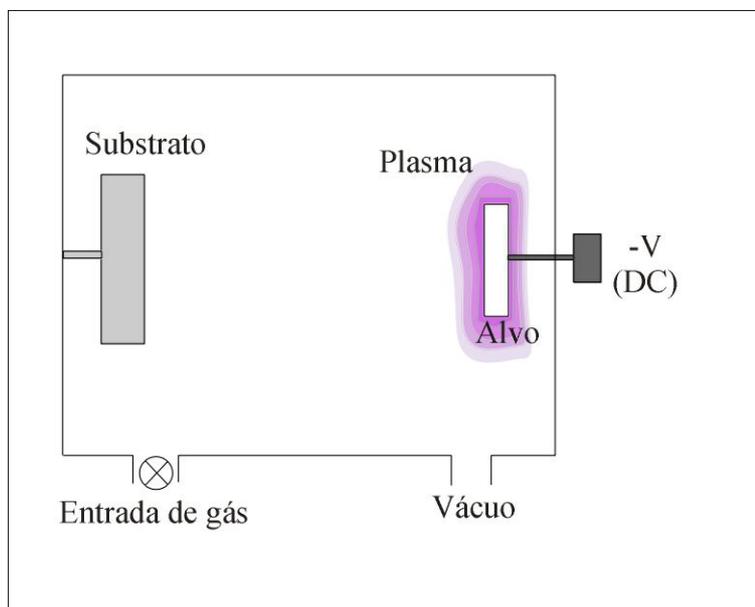


Figura 2.8 Esquema do sistema de DC *sputtering*.

Para haver *sputtering*, o alvo deve estar em um potencial negativo para que os íons sejam acelerados e promovam o desgaste, uma vez que o argônio não forma íons negativos. Para gerar esse potencial negativo, fontes de energia de corrente contínua ligadas ao alvo precisam ter tensões correspondentes, na faixa de 500 a 5000V.

Quando a pressão dentro da câmara é diminuída para valores de pressão de aproximadamente 1 Pascal, o efeito *sputtering* começa a ser detectado. Se a descarga é auto-sustentável, tem-se a formação do plasma, que é um espaço de cargas que consiste em um número significativo e igual de elétrons e íons positivos, ou seja, é eletricamente neutro.

As técnicas de deposição assistidas por plasma são utilizadas basicamente devido a dois fatores: o grande poder de ionizar átomos e moléculas através dos elétrons do plasma, possibilitando o rompimento de ligações químicas de moléculas estáveis, como o N₂; e a capacidade de gerar e acelerar íons na direção do alvo, causando assim um *sputtering* mais efetivo.

A fonte produzirá um campo elétrico entre os eletrodos e um plasma pode ser formado se existirem condições satisfatórias de tensão aplicada e densidade de gás. Os elétrons que estão na câmara são acelerados para o ânodo, e podem causar ionização colidindo com átomos de gás. Os íons formados são acelerados na direção do cátodo, podendo causar *sputtering* e a emissão de elétrons secundários deste. Estes elétrons são acelerados no plasma, e causam ionização subsequente de átomos do gás residual, em um processo cíclico.

2.5.3. Sputtering Reativo

No *sputtering* reativo, filmes finos de compostos são depositados em substratos por *sputtering* em alvos metálicos na presença de um gás reativo, como nitrogênio, misturado ao gás inerte de trabalho, geralmente argônio.

O plasma, além das funções descritas anteriormente, também se mostra útil para dissociar uma molécula, pois quando um elétron colide com esta, o resultado pode ser a sua ruptura em dois ou mais fragmentos, cada fragmento consistindo em um ou mais átomos, normalmente com maior reatividade química que a molécula original, deste modo, o plasma pode ser usado para criar um ambiente quimicamente ativo.

O gás reativo se incorpora ao filme em quantidades que dependerão da razão entre as pressões parciais dos gases inerte e reativo e os parâmetros de deposição. A concentração do elemento reativo presente no filme será tanto maior quanto maior for a pressão parcial do gás reativo na câmara até o limite possível. A admissão de gases como

N_2 e O_2 na câmara altera parâmetros como a taxa de *sputtering* no alvo e a taxa de deposição, bem como a tensão entre alvo e o substrato, uma vez que as propriedades do material da superfície do alvo é dependente da razão $P(\text{reativa})/P(\text{Ar})$, que define o “envenenamento” do alvo.

As vantagens de se utilizar *sputtering* reativo são várias, podendo citar a facilidade de se produzir compostos complexos utilizando-se alvos metálicos, depositar compostos isolantes utilizando-se uma fonte DC e a possibilidade de se formar fases específicas de compostos, apenas alterando-se o fluxo do gás reativo.

2.5.4. Magnetron sputtering

Tendo em vista que a taxa de *sputtering* depende diretamente do fluxo de íons, que por sua vez depende da densidade de íons no plasma, a principal limitação na eficiência do processo é a recombinação dos íons com os elétrons. Isto ocorre comumente nas paredes da câmara de vácuo, pois estas estão em um potencial mais positivo que o do alvo.

Utilizando-se ímãs, os elétrons idealmente não devem chegar ao ânodo, mas serem capturados perto do alvo, produzindo uma ionização eficiente. Isto é realizado pelo emprego de campos magnéticos orientados paralelamente ao alvo. Na prática isto pode ser feito colocando-se ímãs atrás do alvo. Primeiramente, as linhas do campo magnético saem normal à superfície do alvo, então curvam em uma direção paralela à superfície do alvo e, finalmente, retornam, completando o circuito magnético.

Desta forma, o fluxo dos íons pode ser aumentado em várias dezenas de miliampères por centímetro quadrado, com aumento correspondente na taxa de deposição, normalmente uma ordem de grandeza maior que as taxas obtidas pelas técnicas de *sputtering* convencionais.

Magnetron sputtering é um dos métodos de *sputtering* mais utilizados na atualidade devido a vários fatores, como: aumentar a densidade do plasma, evitar que os elétrons causem a neutralização dos íons incidentes, produzir íons através do impacto dos elétrons com os átomos neutros perto do alvo e permitir que se opere o equipamento em tensões menores e mais seguras e em pressões mais baixas.

2.5.5. Bias Sputtering

Esta configuração se baseia em aplicar um potencial elétrico ao substrato, podendo-se aumentar ou diminuir a energia do íon que formará o filme fino.

A técnica de *bias* é utilizada em várias configurações de *sputtering* e é extremamente útil para alterar um grande número de propriedades de filmes finos depositados, como: resistividade, dureza, tensões residuais, morfologia do filme, densidade, adesão entre outros. Tensões de *bias* de -50 a -300 V são tipicamente usadas em processos de *sputtering*.

2.6. Matrizes de injeção de alumínio

O processo de injeção pode ser basicamente definido como sendo uma técnica em que o metal fundido é injetado no interior de um molde de aço, sendo que a pressão de injeção é mantida até a completa solidificação do metal. É um processo em que o metal injetado reproduz detalhes finos do molde metálico que o forma (BROOKS 1996).

Existe, por parte da indústria, uma incessante procura em aumentar a vida útil destes moldes, sendo uma destas formas o estudo dos materiais constituintes da matriz. Neste caso, podendo ser aços para trabalho à quente e/ou revestimentos superficiais que resistam aos mecanismos de deterioração existentes nesta aplicação.

Um dos materiais mais empregados na fabricação de matrizes de injeção é o aço para trabalho a quente da série AISI H13. A composição deste aço confere ao material elevada resistência, possibilitando seu uso em altas temperaturas ($>600^{\circ}\text{C}$) sem a perda de suas propriedades. A Tabela 2.5 mostra a composição química deste aço.

Tabela 2.5 Faixa de composição química do aço para trabalho à quente da classe AISI H13.

Elementos	Composição (%at)
Fe	<90,0
Cr	4,75 – 5,50
Mo	1,10 – 1,75
V	0,80 – 1,10
Si	0,80 – 1,25
Mn	0,20 – 0,60
C	0,32 – 0,45

Estas matrizes de injeção, em especial as de alumínio, operam em ambientes bastante severos, existindo a combinação de dois mecanismos básicos que determinam a vida útil destas ferramenta, isto é, as trincas por fadiga térmica e os mecanismos de desgaste e corrosão devido ao ataque químico pelo metal líquido (DINGREMONT 1995, KLIMEK 2003, PANJAN 2002).

As trincas por fadiga térmica ocorrem nas matrizes em decorrência da ciclagem térmica superficial, permitindo a penetração do metal injetado nestas trincas e promovendo a aderência da peça injetada. O segundo mecanismo também promove aderência da peça no interior da cavidade e está relacionado com a reação de corrosão que o alumínio líquido exerce sobre a matriz de aço, formando intermetálicos Al-Fe (FROEHLICH 2003).

A Figura 2.9 mostra o diagrama de fase ferro-alumínio, mostrando os possíveis intermetálicos formados na interação destes dois materiais.

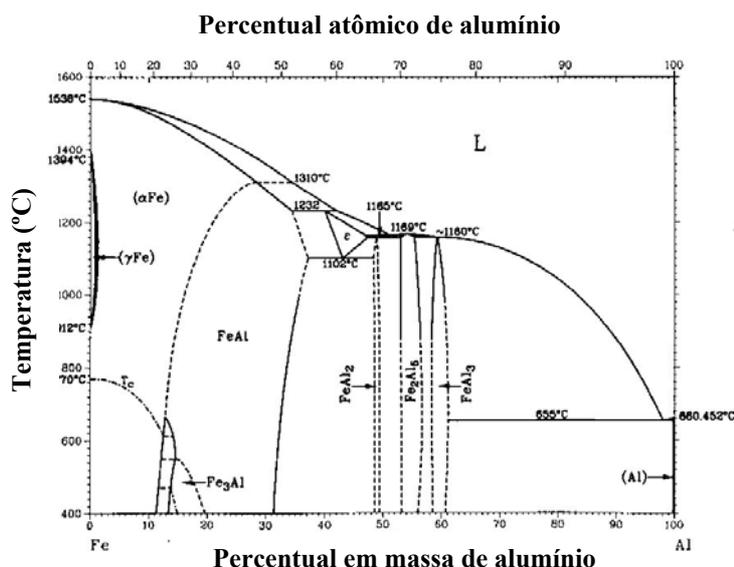


Figura 2.9 Diagrama de equilíbrio ferro-alumínio, mostrando as fases intermetálicas presentes (ASM Handbook, vol 3).

No caso particular do alumínio com o ferro, observa-se a presença de FeAl_2 , Fe_2Al_5 e FeAl_3 . Observa-se que o FeAl_3 é o intermetálico de maior teor de Al, sendo esperado que este seja o primeiro intermetálico a ser encontrado próximo a liga de alumínio.

O nitreto de titânio (TiN) também tem sido amplamente utilizado neste tipo de aplicação, devido basicamente as suas propriedade superiores frente à corrosão e ao desgaste. Embora não sendo o revestimento adequado a temperaturas acima de 600°C , o

TiN, aumenta muito a vida útil de ferramenta comparado a não-revestida (NAVINSEK 2001). O diagrama de equilíbrio do titânio com o alumínio é mostrado na Figura 2.10.

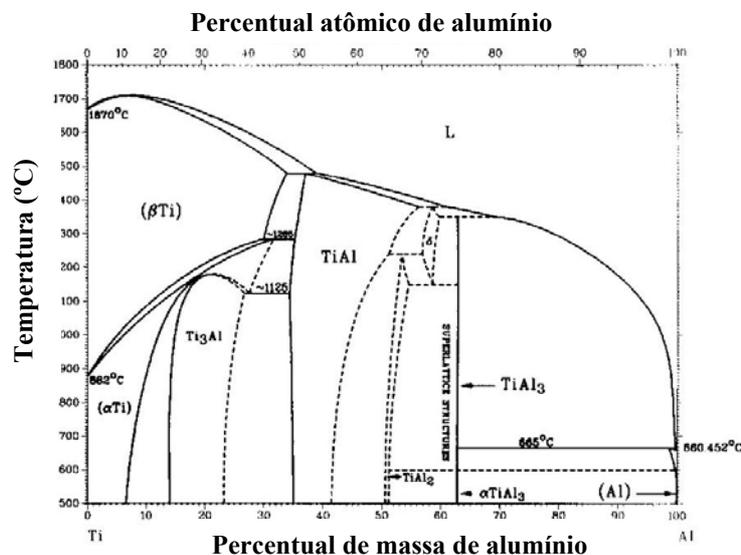


Figura 2.10 Diagrama de equilíbrio titânio-alumínio, mostrando as fases intermetálicas presentes (ASM handbook, vol 3).

O intermetálico $TiAl_3$, que possui a maior quantidade de alumínio, é provavelmente o primeiro a ser formado. Este intermetálico possui alta dureza, porém também apresenta grande fragilidade (MILMAN 2001, BUDILOV 2004) e baixa resistência à oxidação (CHU 2004) a altas temperaturas, o que o torna não desejável em aplicações de desgaste mecânico.

Conforme Froelich, Metals Handbook e Shivpuri, os intermetálicos formados do alumínio com outro material possuem elevada dureza e fragilidade, não sendo adequados a aplicações tribológicas.

Para um estudo mais abrangente sobre ferramentas de injeção de alumínio e dos mecanismos de desgaste de matrizes de injeção de alumínio do aço H13, sugere-se a leitura do trabalho de Froehlich.

2.7. Técnicas de caracterização

A caracterização tem fundamental importância para a análise de um material. Pelo Conselho de Pesquisa Nacional, caracterização possui a seguinte definição: "*caracterização é a descrição da composição e estrutura (inclusive defeitos) de um*

material que são significantes para uma preparação particular, estudo de suas propriedades e possível reprodução deste material" (WACHMAN 1993).

A maioria das técnicas de caracterização envolve um feixe incidente de elétrons, fótons, ou íons, que incide sobre o material a ser analisado. O feixe incidente interage com o material e, na maioria das técnicas, as mudanças deste feixe (energia, intensidade e distribuição angular) são monitoradas depois da interação, fornecendo dados sobre o material analisado. Em outras técnicas, a informação utilizada é a análise de elétrons, fótons, ou íons que foram emitidos da amostra devido à interação provocada pelo feixe incidente. Este capítulo serve como uma referência às técnicas utilizadas, para um estudo mais aprofundado é recomendado a leitura dos trabalhos de Brundle, Calister, Shackelford, Van Vlack e Wachman.

Para filmes finos, freqüentemente há muito pouco material a ser analisado, comparado com o restante da amostra. Portanto, uma microanálise é freqüentemente necessária para identificar traços de materiais com concentrações muito baixas. Dificilmente apenas uma única técnica é utilizada para caracterização completa de um material. De fato, uma análise completa requer o uso de várias técnicas e a seleção destas depende, fundamentalmente, da natureza da amostra e da informação que se deseja obter.

2.7.1. Espectroscopia de raios X por energia dispersa (EDS)

Quando os átomos em um material são ionizados por radiação de alta energia, eles emitem raios X característicos. A técnica de EDS é baseada na detecção desses raios X. Um sistema de EDS consiste em uma fonte de elétrons, uma amostra, um detector de estado sólido, normalmente um diodo feito de silício dopado com lítio e um processador eletrônico de sinais. Um esquema de um equipamento de EDS é mostrado na Figura 2.11.

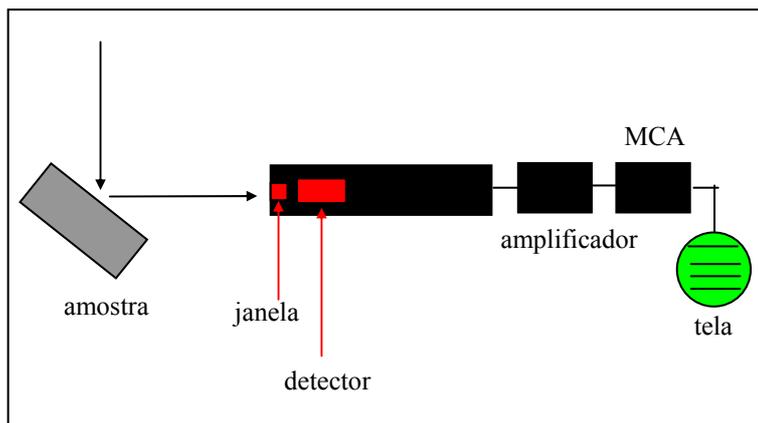


Figura 2.11 Esquema de funcionamento de um equipamento de EDS.

Em um equipamento de EDS, um elétron incidente interage com a amostra com a emissão de raios X. Estes raios X passam através de uma janela, que protege o Si (Li) e são absorvidas pelo cristal detector. A energia destes é transferida para o Si (Li), ampliada, digitalizada e apresentada num monitor como um gráfico do número de fótons em função da energia.

Os raios X que são detectados pelo cristal, são convertidos em sinais que são processados de acordo com um padrão, geralmente este é produzido através da análise de um material ultra puro. O espectro de raios X consiste em uma série de picos representando o tipo e a quantidade de cada elemento presente na amostra, como mostra a Figura 2.12.

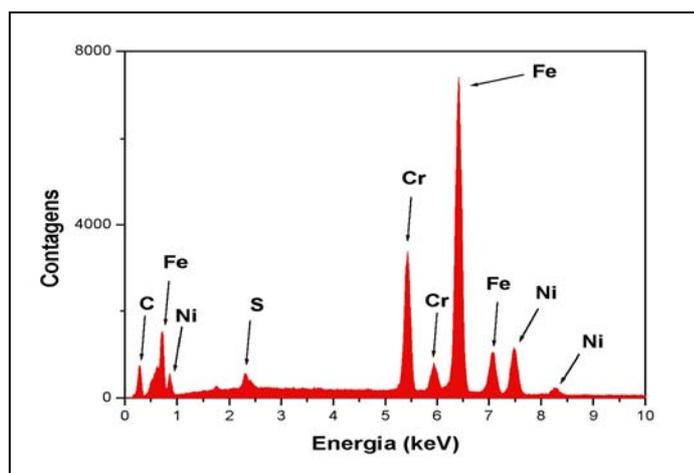


Figura 2.12 Contagens em função da energia produzido em um equipamento de EDS de uma amostra de aço AISI 316l.

Pela área dos picos, o sistema de EDS pode medir a concentração de todos os elementos químicos detectados na amostra, o que faz da EDS uma técnica tanto qualitativa

quanto quantitativa. Espectrômetros de EDS são geralmente acoplados a um outro instrumento, como o microscópio eletrônico de varredura (SEM).

Com modernos detectores e sofisticada eletrônica, os sistemas de EDS podem detectar raios X de todos os elementos da tabela periódica acima do Berílio ($Z=4$), logicamente, se estes estiverem em quantidade suficiente na amostra.

A técnica de EDS é uma técnica não-destrutiva, sendo suas principais vantagens a velocidade de coleta de dados, a eficiência de detecção e a facilidade de utilização. Suas limitações são: não detecta elementos leves, pobre resolução de picos, principalmente para os elementos leves, e as amostras utilizadas devem ser compatíveis com o equipamento acoplado ao EDS.

2.7.2. Micro e nanodureza

Dureza é uma propriedade mecânica de um material e sua medida indica a resistência do material à deformação plástica localizada, como, por exemplo, uma pequena penetração.

Uma técnica quantitativa de medida de dureza foi desenvolvida ao longo dos anos, consiste em forçar um pequeno indentador, normalmente uma ponta de diamante que realiza a penetração deixando uma marca, ou indentação, contra a superfície de um material a ser testado, utilizando condições controladas de carga e taxa de aplicação. A profundidade e/ou tamanho da indentação resultante é medida e relacionada a um número de dureza. Quanto menos duro o material, maior e mais profunda será a indentação e, conseqüentemente, menor será o número de dureza.

As medidas de dureza de um material são medidas indiretas, pois relacionam a profundidade de penetração de um indentador com a força usada para pressioná-lo contra este material. Assim, dependendo da forma geométrica do indentador será obtida uma escala de durezas que serve para comparar diferentes materiais com um padrão. Diversos padrões são utilizados em medidas de dureza, dentre estes podemos destacar: Rockwell, Berkovich, Knoop, Vickers e Brinell.

Os equipamentos convencionais de microdureza vêm acompanhados de um microscópio ótico para permitir a leitura dos valores obtidos ou de software específicos que coletam os valores de dureza no momento da análise. Assim, uma medida de

microdureza é dada através de uma escala gerada em função da carga aplicada sobre o material e do tipo de indentador usado.

Ao medir a dureza de filmes finos, uma série de fatores pode interferir na medida. Entre eles: a impossibilidade de separar o filme do substrato sem destruí-lo, manuseio, forma de prender a amostra que, geralmente, é muito pequena e, principalmente, a influência do substrato na medida de dureza.

Esta influência pode ocorrer quando a profundidade de indentação ultrapassa 20% da espessura do filme ou quando o substrato é muito mais macio que o filme (CAI 1995, JINDAL 1988).

Testes de dureza são realizados mais frequentemente que outros testes mecânicos por duas razões: são simples e baratos, pois geralmente a amostra não necessita de nenhuma preparação especial e o equipamento utilizado não é caro. O teste é não destrutivo, pois a amostra não é fraturada ou excessivamente deformada sendo que uma pequena indentação é a única deformação.

Testes dinâmicos de nanodureza, recentemente definidos como Testes Instrumentados de Dureza (*Instrumented Hardness Tests - IHT*), são os testes de indentação mais utilizados atualmente para avaliação do comportamento elasto – plástico da superfície de materiais em volume e de revestimentos e 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 penetração está essencialmente relacionada ao modo de aplicação da força e a forma de calcular a dureza do material testado. 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 se determinar o valor de carga ou profundidade de penetração. Inicialmente, o penetrador 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 ou profundidade fixado, dando início ao ciclo de descarregamento. Nesta parte do ciclo, o indentador começa a diminuir gradativamente o contato com o material, alcançando valores de carga mínima. Finalmente, o teste acaba,

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 2.13.

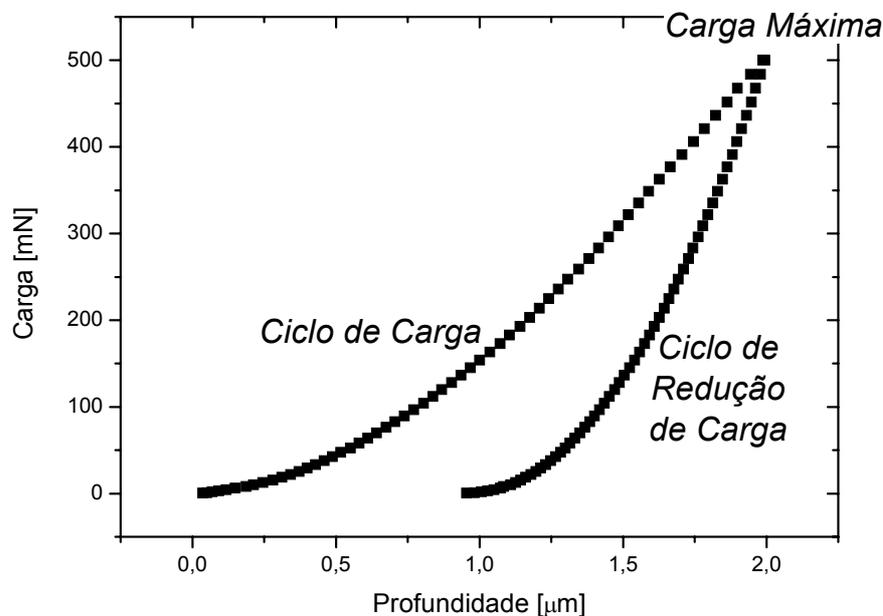


Figura 2.13 Gráfico correspondente à aplicação de um completo ciclo carga – descarga em um teste de dureza do tipo IHT.

O valor de nanodureza pode ser estimado continuamente durante o ciclo de carga através de sensores que verificam a profundidade de penetração 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 indentação causada no material e, conseqüentemente, o seu valor de dureza instantâneo.

O teste dinâmico permite avaliar outras propriedades mecânicas do material submetido a uma indentação através da declividade do ciclo de descarregamento como o seu módulo de elasticidade.

Apesar do grande número de informações proporcionadas pelo teste, a pequena magnitude das cargas e, conseqüentemente, a pequena penetração realizada no material dificultam bastante a execução da medida. Como no teste de indentação convencional, a amostra deve apresentar uma área mínima de contato e algum polimento para que não ocorram desvios na medida.

Recentemente, a diferença entre testes dinâmicos de microdureza e nanodureza foi normalizada de acordo com a norma internacional ISO / FDIS 14577-1. A Tabela 2.6 apresenta esta diferença.

Tabela 2.6 Regiões de aplicação de testes instrumentados de indentação (ISO).

Região de Macrodureza	Região de Microdureza	Região de nanodureza
$2N \leq F \leq 30 \text{ kN}$	$2 N > F; h > 0,2 \mu\text{m}$	$h \leq 0,2 \mu\text{m}$

Observando a Tabela 2.6, é possível perceber que as zonas de macro e microdureza são distinguidas pelas cargas aplicadas (F) em relação à profundidade de penetração atingida. Já a região de nanodureza é somente determinada pelo limite de profundidade de penetração (h). 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.

Dentre as diversas formas de se calcular a nanodureza, uma das mais utilizadas atualmente para filmes finos é denominada dureza plástica (HM_s). Todos os valores utilizados neste trabalho estão em números de dureza plástica. Neste tipo de cálculo, obtém-se o valor de dureza com base na tangente da curva de descarga (m), sendo calculada através da equação descrita abaixo.

$$HM_s = \frac{1}{m^2 26,44}$$

O valor 26,44 é característico para o indentador Berkovich. No caso do indentador Vickers o valor é de 26,43.

2.7.3. Difração de raios X (XRD)

Historicamente, muito do entendimento a respeito do arranjo atômico e molecular dos sólidos se deu pelos resultados de análises da difração de raios X.

XRD é uma das técnicas mais poderosas usadas para identificar as fases cristalinas presentes em materiais, além de ter a possibilidade de análise da composição, tamanho de grão, orientação preferencial e defeitos na estrutura das fases.

Todos os cristais são formados por planos de átomos afastados entre si por uma certa distância d . Entretanto, um mesmo cristal pode ter vários planos com diferentes distâncias. Para diferenciar estes planos, foi introduzido um sistema de coordenadas para o cristal, onde os vetores a , b e c são os eixos de célula unitária, como mostra a Figura 2.14. Qualquer plano atômico pode ser distinguido unicamente pelos índices de Miller, que são as três intersecções recíprocas do plano com os eixos a , b e c . Estes índices, chamados de h , k e l formam um plano que corta os eixos cristalográficos em a/h , b/k e c/l .

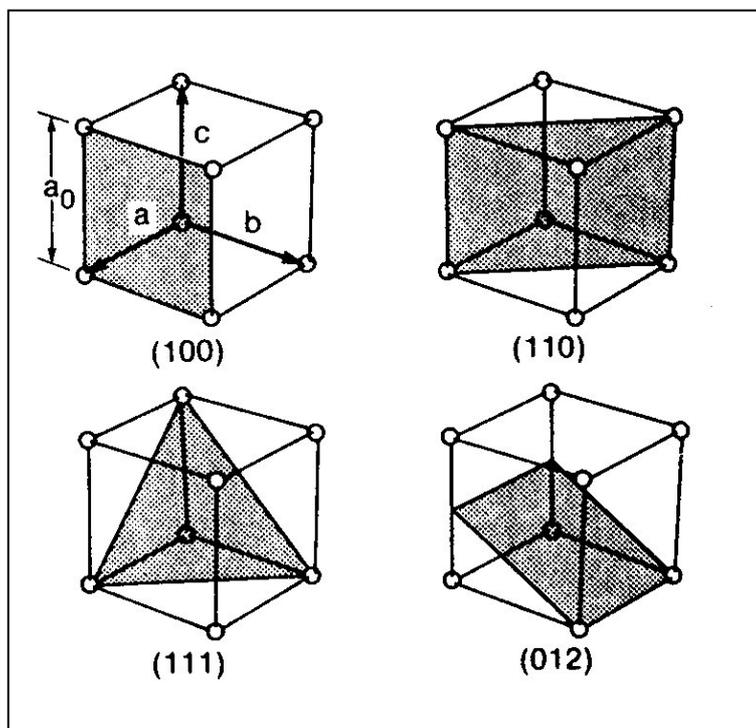


Figura 2.14 Índices de Miller para planos atômicos em um sistema cúbico.

A técnica de difração de raios X é capaz de fornecer informações a respeito da estrutura do material, porque os raios X possuem um comprimento de onda que varia de 0,5 a 2 Å, que é da ordem dos espaços atômicos do sólido (CULLITY 1959, BRUNDLE 1992)

Para os raios X, átomos são centros de espalhamento. Na verdade, o mecanismo específico é a interação do fóton ou da radiação eletromagnética com os elétrons orbitais do átomo. O cristal atua como uma grade de difração tridimensional.

A Figura 2.15 mostra o efeito da difração dos raios X. Considerando primeiramente dois planos paralelos de átomos X e Z , com os mesmos índices de Miller, h, k, l e separados por um espaço interplanar d_{hkl} . Assumindo também que o feixe de raios X de comprimento de onda λ , paralelo, monocromático e coerente incide nestes dois planos com um ângulo θ e que dois raios deste feixe, 1 e 2 , são espalhados pelos átomos B e D .

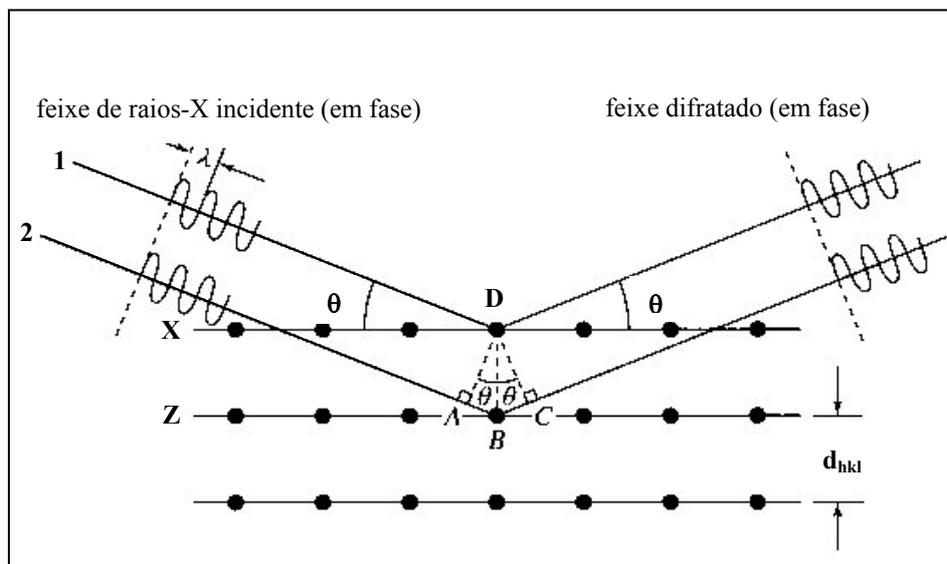


Figura 2.15 Difração de raios X pelos planos de átomos, mostrando as condições que comprovam a lei de Bragg.

Para a difração ocorrer, os raios 1 e 2 , espalhados pelos planos do cristal, devem estar em fase. Se ocorrer uma interferência construtiva, a diferença de caminho percorrida entre os feixes de raios X (\overline{ABC}) devem ser igual a um número inteiro (n) de comprimento de onda (λ), assim chegamos a equação conhecida como lei de Bragg:

$$n\lambda = d_{hkl} \sin \theta$$

Quando o plano da amostra está perpendicular ao plano formado pelos feixes incidentes e difratado, obtém-se o gráfico das intensidades difratadas em função do ângulo 2θ , chamado difratograma normal. Com esta análise, é possível obter todas as interferências construtivas, as quais representam as diversas fases que constituem o material analisado. A Figura 2.16 mostra um gráfico de difratograma normal para o ferro α policristalino.

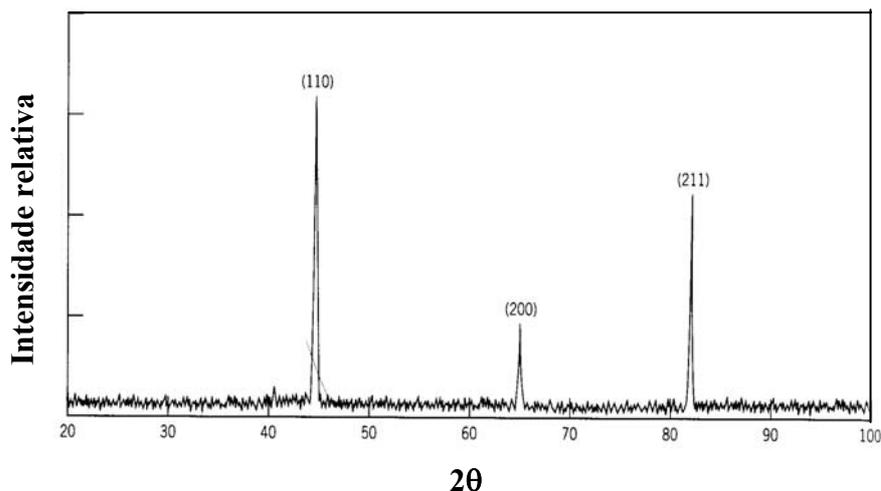


Figura 2.16 Gráfico ângulo de difração por intensidade relativa para um α -ferro policristalino.

Além de realizar análise de materiais em volume, a técnica de XRD também permite caracterizar superfícies e multicamadas. Geralmente, um revestimento multicamada é produzido com a deposição seqüencial de cada material, sendo que ambos possuem em cada camada sempre uma mesma espessura, gerando uma estrutura periódica. Esta modulação da multicamada pode ser determinada pela posição dos picos de difração em que a distância periódica entre as camadas se repete. Aplicando-se a lei de Bragg aos picos correspondentes às interfaces entre os diferentes tipos de camadas que formam a multicamada, é possível obter a distância entre camadas de um mesmo tipo, ao invés da distância entre planos atômicos. A quantidade de picos apresentada depende da espessura total da multicamada e da qualidade das interfaces das bicamadas. Um difratograma de raios X típico para uma multicamada é apresentado na Figura 2.17.

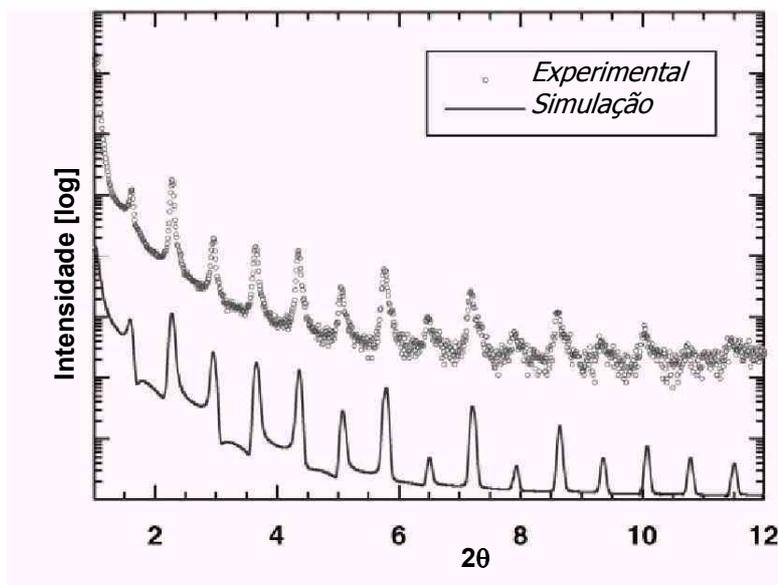


Figura 2.17 Resultado de difração de raios X em baixo ângulo para uma multicamada de TiN/Ti comparada a simulação realizada (Yashar 1999).

É possível perceber que o resultado experimental apenas se aproxima do espectro obtido por simulação, o que aponta a dificuldade de produção de bicamadas com interfaces bem definidas, sem que ocorra interdifusão.

2.7.4. Espectroscopia Ótica em Descarga Incandescente (GDOS)

GDOS é uma técnica muito poderosa que permite a análise elementar qualitativa e quantitativa de sólidos homogêneos, além de realizar análises por profundidade de amostra compostas por filme fino-substrato.

Nesta técnica, íons de argônio acelerados a tensões 600 e 1500V, colidem com alta energia cinética na amostra causando o *sputtering* de partículas atômicas da superfície da amostra. A energia transmitida para estas partículas atinge um nível tal que leva a estados excitados de uns poucos eV, sendo que o estado de equilíbrio destas partículas é restabelecido pela emissão de um fóton de energia específica para cada elemento. Estes fótons são analisados através de um espectrômetro óptico, onde é realizada a medida das intensidades das linhas emitidas (WEISS 1997, ROCHA 2000).

O *sputtering* de átomos da amostra no plasma de descarga incandescente causa um processo de erosão em sua superfície. Esta profundidade de erosão está relacionada ao tempo de bombardeamento, de forma que a quantidade dos elementos com a profundidade pode ser obtida por uma análise da concentração de elementos relacionada ao tempo de bombardeamento.

A característica essencial deste método, comparado aos métodos microanalíticos para a análise do perfil de elementos com a profundidade, é a de analisar e erodir uma área macroscópica (50 mm²) da amostra. A Figura 2.18 mostra a análise de um filme fino de (Ti,Al)N sobre um substrato de aço.

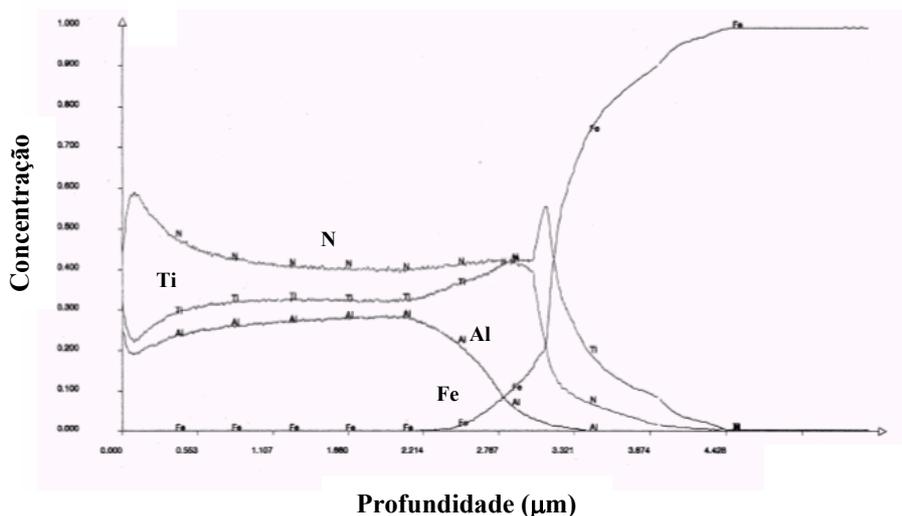


Figura 2.18 Análise de profundidade de um filme fino de (Ti,Al)N utilizando a técnica de GDOS (HSIEH 1998). Na análise é possível verificar a presença de titânio, alumínio e nitrogênio do filme fino, a camada de adesão de titânio na interface filme fino-substrato e o ferro proveniente do substrato.

2.7.5. Calorimetria Diferencial de Varredura

O termo Análise térmica é definido pela “International Confederation of Thermal Analysis” (ICTA) como um termo geral que abrange uma variedade de técnicas que analisam as modificações físicas e químicas de uma substância em função da temperatura.

Dentre diversas técnicas de análise térmica, destaca-se a Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), que detecta as mudanças físicas e químicas que são acompanhadas por um ganho ou perda de calor na amostra quando existe uma mudança na temperatura.

A técnica de DSC foi baseada em um experimento desenvolvido por Sykes em 1935. Para àquele aparato, foi produzido um equipamento que permitisse que a temperatura de um bloco de metal, que continha a amostra, fosse um pouco menor que a temperatura de um bloco de metal sozinho. Para manter a amostra na mesma temperatura do bloco, era aplicada energia de fora do sistema. Esta energia era, então, igual à energia perdida pela amostra para o sistema.

Nos sistemas atuais, são utilizados dois cadinhos individuais, um contendo a amostra e outro vazio utilizado como referência. Através de uma resistência térmica, estes cadinhos são aquecidos uniformemente. A diferença de temperatura entre a amostra e a referência são monitorada por termopares, que informam ao sistema e este, através de discos termoeletrônicos, mantém a diferença da temperatura entre as duas amostras sempre em zero. Um esquema de um equipamento de DSC é mostrado na Figura 2.19.

Quando uma transição térmica ocorre na amostra, energia térmica é adicionada pelo sistema no cadinho com a amostra ou na referência. Pelo fato da energia transferida pelo sistema ser exatamente equivalente em magnitude à energia absorvida ou emitida na transição, pode-se calcular qual foi a energia gasta na transição.

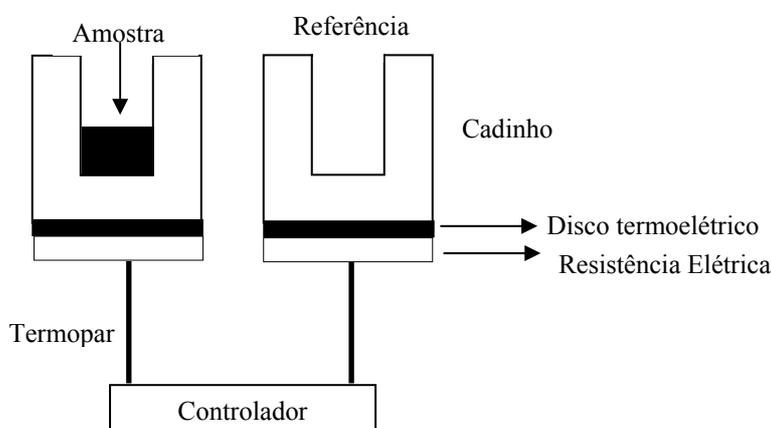


Figura 2.19 Esquema de um equipamento de DSC.

Nas análises por DSC podem ser utilizadas amostras em pó, filme, cristais, lâminas ou líquidas em cadinhos de platina ou alumina. Podem ser utilizadas amostras tão pequenas quanto 0,1 mg, entretanto medidas quantitativas exigem amostras com no mínimo 1 mg. As taxas de aquecimento podem ser lentas ($0,1^{\circ}\text{C}/\text{min}$) ou rápidas ($300^{\circ}\text{C}/\text{min}$).

As aplicações de DSC incluem experimentos de ponto de fusão, transições vítreas, estudos de transição de fase, entre outros.

Um exemplo de resultado de DSC é mostrado na Figura 2.20. Nesta análise, é possível verificar as reações exo e endotérmicas que ocorrem em um polímero aquecido de 20°C a 300°C . Em experimentos de análise térmica, uma transição endotérmica, que corresponde a um aumento na entalpia, é indicada convencionalmente por um pico negativo, enquanto que uma reação exotérmica, uma diminuição da entalpia, é mostrado como um pico positivo.

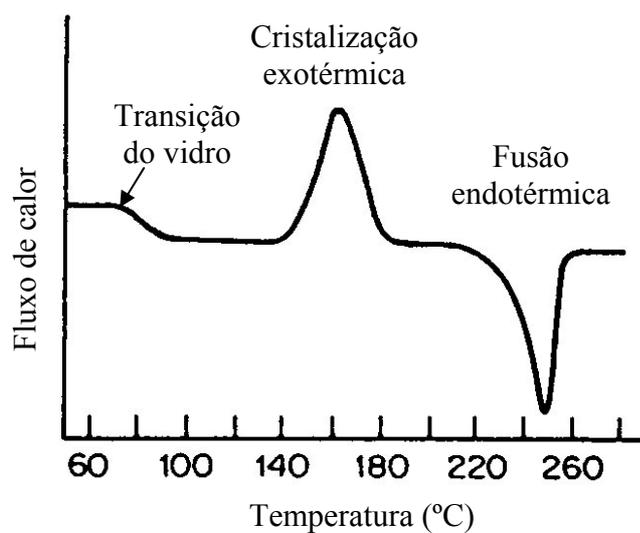


Figura 2.20 Três transições do polietileno tereftalato obtidos por DSC. A atmosfera utilizada foi nitrogênio e a taxa de aquecimento foi de 20°C/min (SHUGAR 1989).

3.0 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Pela presença de temas diferentes de trabalho, este capítulo foi dividido em quatro seções, a primeira descrevendo o equipamento de deposição de filmes finos utilizado; a segunda parte expõe como foi realizada a deposição dos filmes finos de (Ti,Al)N, a terceira exhibe a deposição das multicamadas (Ti_{1-x}Al_x)N/(Ti_{1-y}Al_y)N e a quarta parte descreve o procedimento experimental da análise dos materiais a serem utilizados em ferramentas de injeção de alumínio.

3.8. Descrição do equipamento de deposição

Para a deposição dos filmes finos, foi utilizado um equipamento *magnetron sputtering* desbalanceado pertencente ao grupo ACSEL da Colorado School of Mines. Este equipamento é composto por uma câmara de vácuo cilíndrica com capacidade de 450 litros feita em aço inoxidável, podendo ser utilizados até cinco alvos simultaneamente, como mostra a Figura 3.1. O porta-amostras é rotatório, permitindo a movimentação do substrato durante a deposição, tendo os alvos utilizados 15 centímetros de diâmetro. A evacuação da câmara é feita por bombas de vácuo mecânica e turbo molecular, atingindo valores da ordem de 10⁻⁴Pa. A pressão de trabalho é medida por um medidor capacitivo, e juntamente com os fluxímetros, (que regulam a entrada dos gases envolvidos no processo) são controlados por um controlador universal MKS modelo 146C.

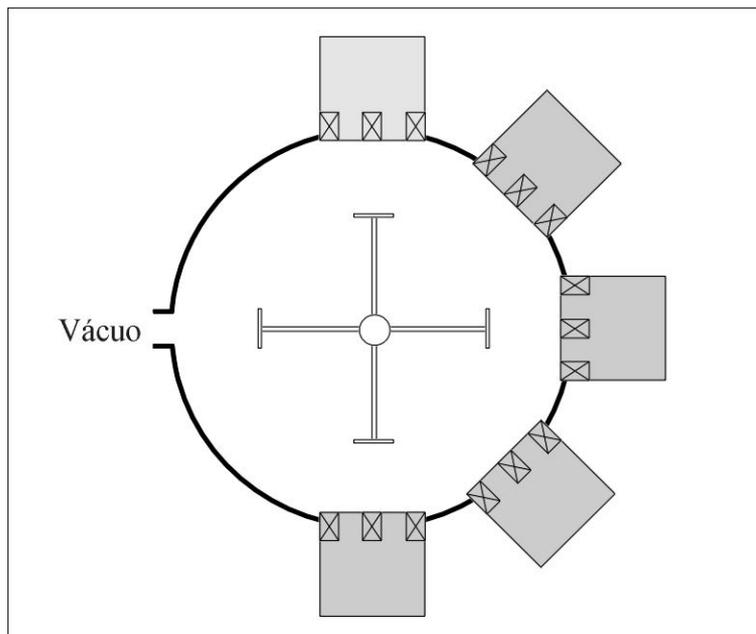


Figura 3.1 Vista superior da câmara de vácuo, mostrando o porta-amostras giratório com quatro posições e a possibilidade de usar até cinco alvos simultaneamente.

A fonte de potência DC utilizada foi uma Pinnacle 6/6kW com dois canais, fabricado pela *Advanced Energy*. Em conjunto, com esta fonte foi usado um pulsador *Sparc-le V* da *Advanced Energy*.

O controlador universal e as fontes de potência foram conectados a um computador, o qual monitorava os principais parâmetros de deposição como potência dos alvos, tempo de deposição, fluxo dos gases e pressão de trabalho através de um programa de computador desenvolvido na própria universidade. Um esquema do controle que atua sobre o equipamento é mostrado na Figura 3.2.

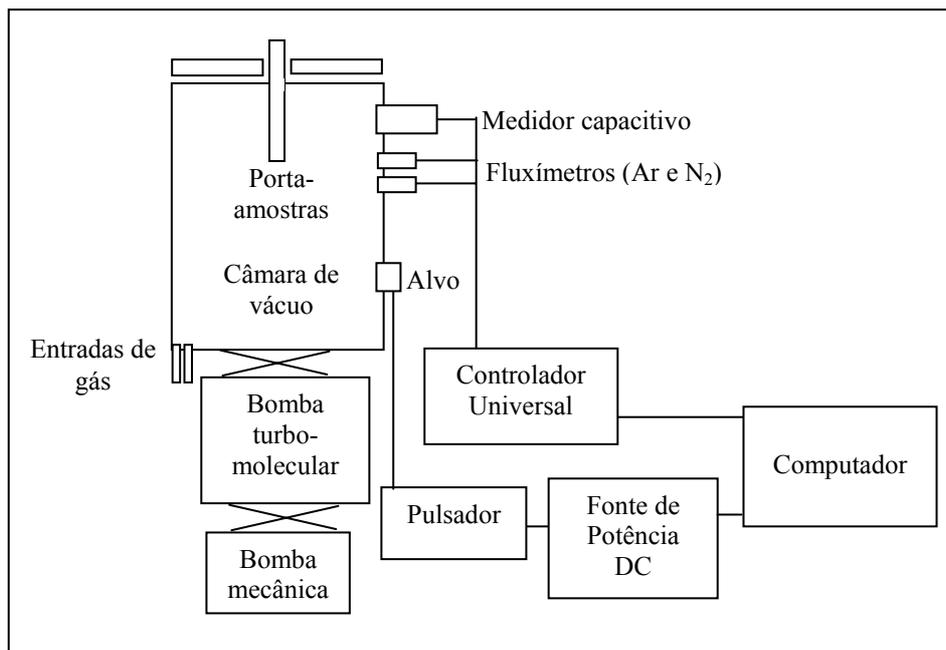


Figura 3.2 Esquema simplificado do controle e do equipamento de deposição pertencente ao grupo ACSEL da CSM.

3.9. Deposição dos filmes finos de (Ti,Al)N, TiN e AlN

Esta seção tem como objetivo descrever o procedimento experimental e a caracterização dos filmes finos de (Ti,Al)N, TiN e AlN, utilizados nas multicamadas $(Ti_{1-x}Al_x)N/(Ti_{1-y}Al_y)N$, (Ti,Al)N/TiN e (Ti,Al)N/AlN.

Inicialmente foram realizadas deposições testes de (Ti,Al)N, com a intenção de se descobrir os parâmetros de deposição para diferentes estequiometrias. Diversos filmes finos foram depositados variando as razões Ti/Al e Ar/N₂, utilizando-se dois alvos, um de titânio e outro de alumínio. Estes revestimentos mostraram fraca adesão e comportamento pouco reprodutível.

Após várias deposições, com os filmes finos ainda apresentando problemas, foi depositado um revestimento de TiN com parâmetros previamente conhecidos, a fim de verificar se o problema era com parâmetros de deposição do (Ti,Al)N ou com o equipamento. A única diferença desta deposição para a padrão foi a presença do alvo de alumínio na câmara de vácuo. Estes filmes finos de TiN apresentaram baixa taxa de adesão (provavelmente o campo magnético estava alterando a direção dos ions) e uma coloração dourada escura, diferente do comportamento obtido somente com a presença de um único alvo.

Foi constatado que, tratando-se de um equipamento de *magnetron sputtering* desbalanceado, a presença de dois alvos fazia com que o campo magnético ficasse instável. Foi então decidido utilizar três alvos, o central com orientação magnética norte-sul e os outros dois, com orientação sul-norte. Um destes alvos esteve desligado todo o tempo, sendo usado somente para tornar o campo magnético dentro da câmara mais uniforme. Utilizando os mesmos parâmetros de deposição usados anteriormente para o TiN, porém com os três alvos, o processo se tornou estável. Um esquema simplificado da câmara de vácuo como utilizado para este trabalho é mostrado na Figura 3.3.

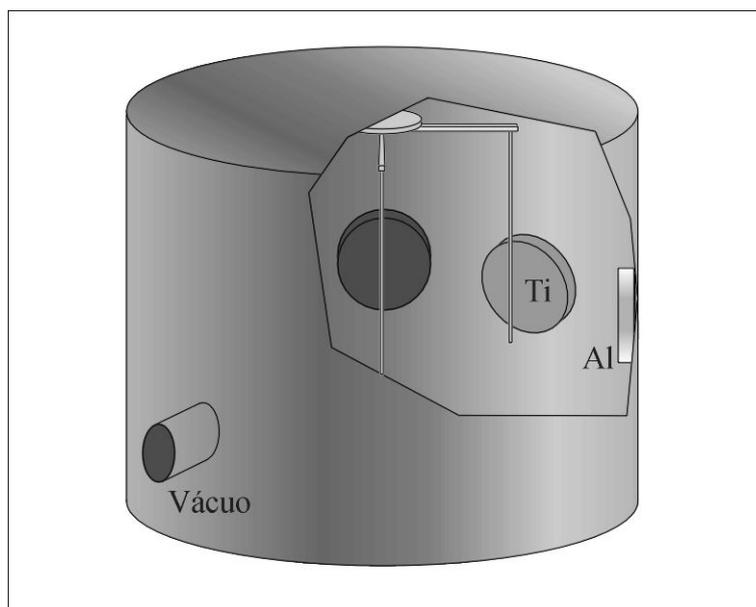


Figura 3.3 Esquema simplificado da câmara de vácuo com os três alvos utilizados para deposição dos filmes finos de (Ti,Al)N.

Como um dos objetivos do trabalho era obter filmes finos de (Ti,Al)N variando a quantidade de titânio e alumínio presente no revestimento, estes foram depositados modificando a potência aplicada nos alvos utilizados, a fim de serem descobertos os parâmetros de deposição para cada filme fino individual.

Para depositar estes filmes finos, os principais parâmetros de deposição foram mantidos constantes, sendo a potência aplicada aos alvos o único parâmetro a ser alterado, pois o intuito foi variar somente a razão Ti/Al nos filmes finos de (Ti,Al)N. Os parâmetros de deposição utilizados estão descritos na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 Principais parâmetros de deposição utilizados nos filmes finos de (Ti,Al)N.

Razão Ar/N₂	70/30
Distância alvo-substrato	15 cm
Pressão de base	$\sim 5,0 \cdot 10^{-4}$ Pa
Pressão de trabalho	$2,4 \cdot 10^{-1}$ Pa
Tensão de <i>bias</i>	-50 V pulsado com 50 KHz
Camada de adesão de titânio	1 min; $2,4 \cdot 10^{-1}$ Pa; 100%Ar; 800W
Tempo de deposição	90 min
Posição do substrato	Fixo entre os alvos de titânio e alumínio

Os substratos utilizados foram lâminas de aço inoxidável AISI 304 com as seguintes dimensões: 7,5 cm x 2,5 cm x 0,1cm. Estes substratos foram adquiridos junto a empresa *Polished Metal Limited*, apresentando excelente acabamento superficial. Informações sobre as amostras utilizadas podem ser encontradas em <http://www.polishedmetals.com/finishline.html>, amostra #8.

A limpeza dos substratos foi feita com acetona PA em ultra-som à temperatura ambiente por 30 minutos, depois foram secos com nitrogênio ultra-puro (99,999%) antes de serem postos na câmara de vácuo. Antes da deposição foi feito um *etching* por vinte minutos com uma tensão de 300 V pulsado aplicado ao substrato em uma frequência de 100 kHz.

Foram depositados oito diferentes filmes finos de (Ti,Al)N, variando somente a razão Ti/Al. A Tabela 3.2 mostra a potência aplicada em cada alvo para produzir cada filme fino, a razão Ti/Al e a fase preferencial presente em cada uma dessas amostras.

Tabela 3.2 Potência aplicada em cada alvo de titânio e alumínio, razão Ti/Al e análise de fase dos filmes finos de (Ti,Al)N.

Amostra	Potência aplicada no alvo (W)		Análise elementar (%at)		Fase cristalina preferencial
	Ti	Al	Ti	Al	
A	1000	200	76	24	cub
B	1000	400	60	40	cub
C	1000	500	52	48	cub
D	1000	600	41	59	cub
E	1000	800	35	65	hex
F	1000	1000	20	80	hex
G	800	1000	15	85	hex
H	600	1000	12	88	hex

Os filmes finos de TiN e AlN tiveram os mesmos parâmetros de deposição dos filmes de (Ti,Al)N. Entretanto, na deposição de AlN foi utilizada uma camada de adesão intermediária de alumínio por dois minutos, com os mesmos parâmetros descritos na Tabela 3.1. Durante a deposição do TiN, o alvo de alumínio permaneceu desligado enquanto que na deposição do AlN, o alvo de titânio é que permaneceu desligado.

Como dito anteriormente, o equipamento de deposição utilizado permite controlar, por intermédio de um programa de computador, a potência individual de cada alvo, pressão de trabalho, fluxo dos gases envolvidos no processo e tempo de deposição. Um exemplo de instrução deste programa é mostrado na Figura 3.4.

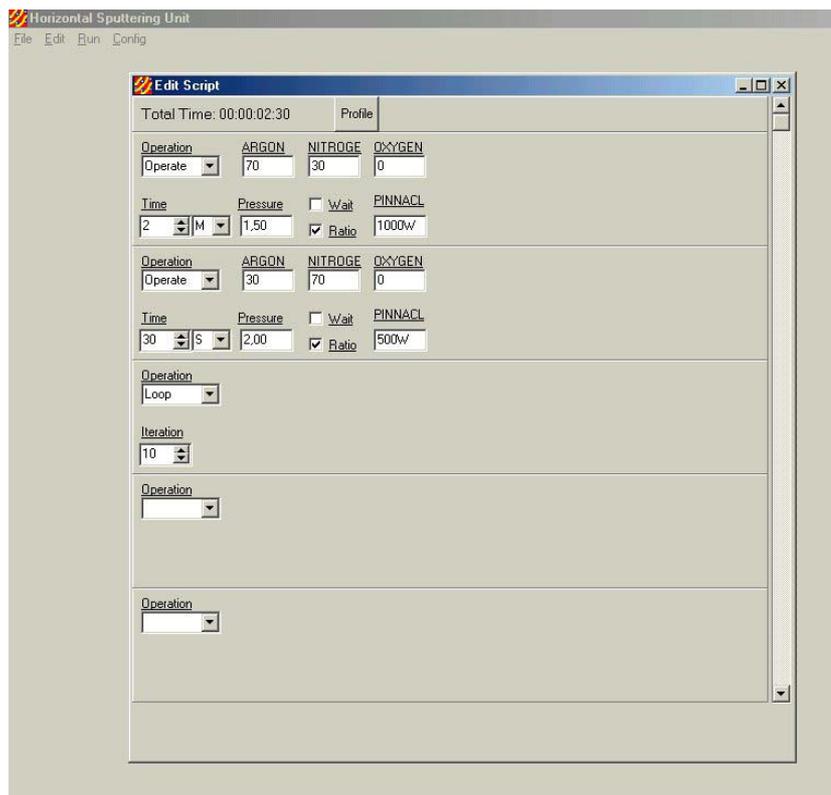


Figura 3.4 Exemplo de utilização do programa que controla alguns parâmetros de deposição do equipamento *magnetron sputtering*.

Neste exemplo, apenas um canal da fonte de potência está conectado ao computador. Nos primeiros dois minutos de deposição, a razão atômica Ar/N é de 70/30, a pressão de trabalho é $1,5 \cdot 10^{-3}$ mBar, e a potência no alvo é de 1000 W. Após este período de tempo, a razão Ar/N é 30/70, a potência no alvo será de 500 W, por trinta segundos. Este ciclo será repetido dez vezes

3.10. Procedimento utilizado para depositar as multicamadas (TiAl)N/(TiAl)N, (Ti,Al)N/TiN e (Ti,Al)N/AlN

Para depositar as multicamadas, foram utilizados os principais parâmetros de deposição dos filmes finos de (Ti,Al)N, TiN e AlN descritos na Tabela 3.1. Os filmes finos foram depositados sobre aço inoxidável AISI 304 e lâminas de silício (111). A limpeza dos substratos foi a mesma dos filmes de (Ti,Al)N, descrita anteriormente. Foi depositada uma camada de adesão de titânio por um minuto antes da deposição das multicamadas.

Com base nos dados da Tabela 3.2, foram escolhidas para formarem as multicamadas, as amostras A, C, E e mais as amostras padrão de TiN e AlN. A escolha das

camadas de (Ti,Al)N foi realizada com base nos diferentes valores de razão Ti/Al obtidos, pois se desejava camadas com as seguintes características:

- um revestimento com razão Ti/Al próxima a 70/30, com crescimento cristalino similar ao TiN;
- um revestimento com razão Ti/Al próxima a 50/50, que é uma das estequiometrias de (Ti,Al)N mais utilizadas pela indústria metal-mecânica;
- um revestimento com razão Ti/Al próxima a 30/70, com crescimento cristalino similar ao AlN.

Para este trabalho, foram depositados cinco diferentes tipos de multicamadas baseadas na combinação das cinco diferentes camadas propostas. A Tabela 3.3 descreve a potência aplicada em cada alvo para as cinco diferentes composições que formaram as multicamadas.

Tabela 3.3 A tabela mostra a potência utilizada em cada alvo para formar cada camada individual das multicamadas.

Amostra	Potência nos alvos (W)			
	Camada 1		Camada 2	
	Ti	Al	Ti	Al
A/E	1000	200	1000	800
C/E	1000	500	1000	800
A/C	1000	200	1000	500
C/TiN	1000	500	1000	0
C/AlN	1000	500	0	1000

Para cada uma das cinco diferentes composições de multicamadas, foi decidido utilizar quatro diferentes espessuras de camada individual, com três, seis, dez e vinte nanômetros. Para saber o tempo necessário para formar estas camadas individuais, foi necessário descobrir a espessura média dos filmes finos monolíticos depositados durante os noventa minutos de deposição. Com base neste dado, foi calculado o tempo necessário para que o equipamento depositasse três, cinco, dez e vinte nanômetros de cada camada, como mostra a Tabela 3.4.

Tabela 3.4 Tempo necessário para formar camadas de três, cinco, dez e vinte nanômetros de espessura para as amostras A, C, E, TiN e AlN.

Amostra	A	C	E	TiN	AlN
Espessura média - 90 min (nm)	1025	1900	4300	667	4670
Tempo para formar 3nm (s)	16	08	04	24	03
Tempo para formar 5 nm (s)	26	14	06	40	06
Tempo para formar 10 nm (s)	53	28	12	81	11
Tempo para formar 20 nm (s)	105	57	25	162	23

Foi decidido manter constante a espessura de todos os revestimentos em 1 μ m. Deste modo, as multicamadas formadas por camadas de três, seis, dez e vinte nanômetros de espessura apresentaram, respectivamente, trezentas e vinte e duas, duzentas, cem e cinqüenta camadas.

Assim, sabendo-se a taxa de deposição da camada individual, foi necessário apenas informar ao programa de computador os parâmetros básicos de deposição, o tempo necessário para formar as camadas individuais e o número de repetições necessárias para compor a multicamada para obter um revestimento com espessura final de 1 μ m.

Por exemplo, para formar a multicamada A/E3, foi necessário informar ao programa que, para formar a camada A, a potência dos alvos de titânio e alumínio deveriam estar em 1000W e 200W, respectivamente, por 16 segundos; já para formar a camada de três nanômetros da camada E, os alvos de titânio e alumínio deveriam estar em 1000 e 800W respectivamente, por quatro segundos. Essas instruções deveriam ser repetidas 322 vezes, formando então 1 μ m de filme fino.

3.11. Avaliação de diferentes filmes finos a serem utilizados como camada de trabalho

Esta parte do trabalho visa apresentar uma técnica de laboratório que avalie qual camada de trabalho é mais inerte ao alumínio em altas temperaturas, ou seja, que comportamento cada material testado possui quando posto em contato com o alumínio em alta temperatura.

Foram testados seis diferentes materiais a fim de verificar a eficiência desta análise:

- Aço AISI H13, considerado o aço mais adequado para situações que envolvam altas temperaturas,
- Nitreto de titânio (TiN), o filme fino mais utilizado nos últimos anos para aplicações tribológicas,
- Nitreto de cromo (CrN), um dos filmes finos mais recomendados contra corrosão;
- Três diferentes composições de nitreto de titânio e alumínio ((Ti,Al)N), que, como foi dito anteriormente, vem substituindo o TiN em diversas aplicações. Estas três amostras de (Ti,Al)N escolhidas são as mesmas utilizadas na formação das multicamadas $(Ti_{1-x}Al_x)N/(Ti_{1-y}Al_y)N$ citada anteriormente. Neste trabalho foi utilizado um filme fino com razão Ti/Al=70/30 (amostra A), um com razão Ti/Al=50/50 (amostra C) e outro com razão 30/70 (amostra E).

Como o intuito deste trabalho foi verificar os compostos formados com o aumento de temperatura entre o alumínio e os materiais utilizados em matrizes de injeção, era desejado se obter a maior área de contato possível entre os materiais. Para tanto, foi proposto depositar filmes finos, intercalando camadas de alumínio com os materiais de estudo. A Figura 3.5 mostra um esquema deste tipo de filme fino para análise do TiN.



Figura 3.5 Esquema do filme fino para o sistema TiN/Al. Todos os conjuntos de amostra tiveram este padrão, duas camadas do material a ser analisado intercaladas por três camadas de alumínio.

Para este estudo foi utilizado o mesmo equipamento de deposição descrito na seção 3.1, com alvos independentes de alumínio e cromo para aos filmes finos CrN/Al; H13 e alumínio para os filmes de H13/Al; e alumínio e titânio para os revestimentos de TiN/Al e (Ti,Al)N/Al. Da mesma forma como foi citado anteriormente, sempre foram utilizados três alvos, sendo um somente para tornar o campo magnético mais estável.

Os substratos utilizados foram lâminas flexíveis de aço inoxidável AISI 316l e lâminas de vidro. Estes substratos foram limpos da mesma forma como citado anteriormente.

A deposição da amostra TiN/Al (também válido para a amostra CrN/Al) foi realizada na seguinte ordem:

- primeiramente o substrato foi posicionado em frente ao alvo de alumínio e, a seguir, feita a deposição do filme fino de alumínio;
- Após a deposição do alumínio, o porta-amostra foi girado e a amostra foi posta em frente ao alvo de titânio a fim de depositar o TiN;
- Ao fim da deposição do TiN, o substrato foi novamente posto na frente do alvo de alumínio e foi depositada mais uma camada de alumínio, e assim sucessivamente, até se obter cinco camadas individuais, três de alumínio e duas de TiN.

Os parâmetros utilizados na deposição dos filmes finos de alumínio, TiN e CrN estão descritos na Tabela 3.5.

Tabela 3.5 Parâmetros para deposição do alumínio, TiN e CrN.

Material	Alumínio	CrN	TiN
Pressão de trabalho (Pa)	$2.4 \cdot 10^{-1}$	$2.4 \cdot 10^{-1}$	$2.4 \cdot 10^{-1}$
Pressão de base (Pa)	$\sim 5,0 \cdot 10^{-4}$	$\sim 5,0 \cdot 10^{-4}$	$\sim 5,0 \cdot 10^{-4}$
Potência (W)	500	1000	1000
Tempo por camada (min)	15	30	90
Distância alvo-substrato (cm)	15	15	15
Razão Ar/N₂	100/0	25/75	70/30

Os três diferentes tipos de filmes finos de (Ti,Al)N foram depositados utilizando os mesmos parâmetros descritos anteriormente na seção 3.2. O procedimento para formação do filme fino com cinco camadas é idêntico à realizada nos filmes de TiN/Al e CrN/Al.

Por se tratar de um material ferromagnético, não foi possível depositar o filme fino do aço H13 utilizando um alvo de *magnetron sputtering*. Foi necessário usar um alvo circular independente de aço AISI H13 e um canhão de ions *Multi-cell Ion source* da *Advanced Energy* para depositar a camada de H13 para a amostra H13Al. Um esquema de câmara de vácuo com o canhão de ions é mostrado na Figura 3.6.

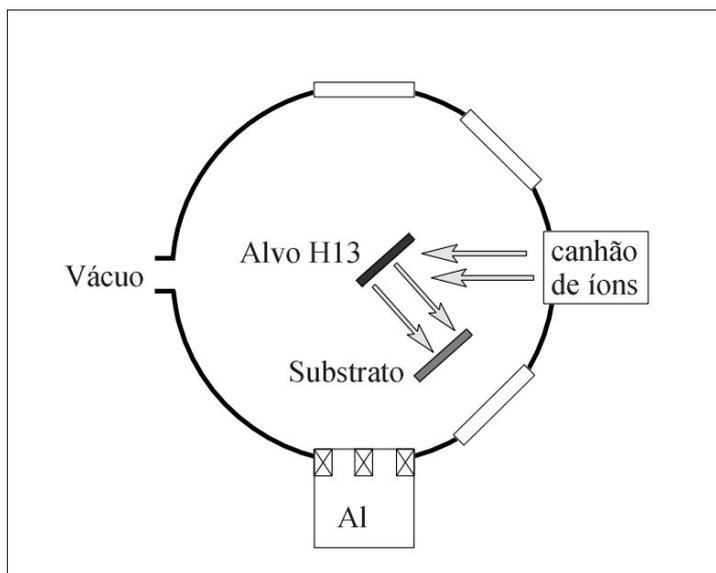


Figura 3.6 Esquema do aparato utilizado para depositar os filmes finos do aço AISI H13. O canhão acelera íons de argônio que colidem com alvo de aço, removendo átomos do material, sendo estes depositados no substrato.

Diferentemente das deposições anteriores, em que era possível girar a amostra para deposição de cada filme fino individual, no caso das deposições H13/Al foi necessário utilizar um porta-amostra fixo, tendo que posicionar manualmente a amostra em cada deposição.

Os parâmetros utilizados para o alumínio são os mesmos descritos anteriormente. Para a deposição do aço AISI H13, foi utilizado uma fonte de potência pinnacle DC da *Advanced Energy*. Os principais parâmetros de deposição utilizados são descritos na Tabela 3.6.

Tabela 3.6 Principais parâmetros de deposição utilizados nos filmes finos do aço AISI H13.

Distância alvo-canhão	10 cm
Distância alvo-substrato	3,7 cm
Pressão de base	$\sim 5,0 \cdot 10^{-4}$ Pa
Pressão de trabalho	$2,6 \cdot 10^{-1}$ Pa
Potência do canhão de íons	138 W
Eletroímã	0,41 A e 1,7 V
Tempo de deposição	90 min

O tempo de deposição para os filmes finos de TiN/Al, CrN/Al, (Ti,Al)N/Al e H13/Al, foi calculado para que cada camada tivesse aproximadamente 1 μm de espessura, com uma espessura total dos filmes finos de 5 μm .

Como o intuito desta parte do trabalho foi analisar somente os revestimentos, sem a presença do substrato, estas foram retiradas do substrato de duas formas:

- os filmes finos que possuíam alta tensão residual, como TiN, CrN e (Ti,Al)N, foram depositados sobre substratos flexíveis de aço AISI 316L. A remoção dos filmes finos do substrato foi realizada tensionando o substrato de aço. Uma fotografia da multicamada sendo retirada do substrato é mostrada na Figura 3.7.



Figura 3.7 Fotografia mostrando a retirada do filme fino de TiN/Al.

- Os filmes finos de H13/Al, por apresentar um comportamento dúctil, tiveram que ser depositados sobre substratos de vidro, revestidos com um filme polimérico antes de ser depositado o filme fino. Após a deposição, as amostras foram colocadas em clorofórmio em ultra-som por algumas horas, e então retirado o filme fino que se desprendia do substrato.

Após retirar estes filmes finos do substrato, estes foram cortados em pequenos pedaços para futuras caracterizações.

3.12. Caracterizações dos filmes finos

Os revestimentos de (Ti,Al)N foram caracterizados por espectroscopia de raios X por energia dispersa (EDS) e difração de raios X (XRD). As multicamadas (Ti_{1-x}Al_x)N/(Ti_{1-y}Al_y)N foram caracterizadas por XRD, espectroscopia ótica em descarga incandescente (GDOS), difração de raios X de baixo ângulo e nanodureza. As amostras de H13/Al, TiN/Al, CrN/Al e (Ti,Al)N/Al foram caracterizadas por XRD e calorimetria diferencial de varredura (DSC).

As análises de EDS foram realizadas em um equipamento EDAX acoplado a um microscópio eletrônico de varredura Philips no centro de microscopia da PUCRS. O equipamento possui resolução de 131 eV, energia do feixe incidente de 15 keV e ângulo do detector em relação ao feixe incidente de 30°.

As análises de XRD foram realizadas em um equipamento X'Pert-MPD System pertencente ao PPGEM da UFRGS. Foi utilizada a radiação Cu(K α) com λ igual a 1,5405 Å. Os intervalos de medidas, o tempo e tamanho do passo variaram para cada amostra, sendo geralmente utilizado o intervalo de 20° a 80°, com passo de 0,02° e tempo por passo de 2 segundos. Foi utilizada uma fenda de 1 milímetro de espessura entre o feixe incidente e a amostra e outra fenda de 0,5 milímetros entre a amostra e o detector.

A caracterização por GDOS foi feita com um equipamento modelo LECO GDS 750A pertencente ao IWT, em Bremen na Alemanha, utilizando plasma DC com 700V e 40mA e pressão de argônio de 8 mTorr.

As análises de difração de raios X de baixo ângulo foram realizadas utilizando um equipamento X'Pert-MPD System pertencente ao Centro de Microscopia da UFRGS. Foi utilizado a radiação Cu(K α) com λ igual a 1,5405 Å. Os intervalos de medidas foram de 1° a 4°, o passo foi de 0,01° e tempo por passo de 20 segundos. Foi utilizada uma fenda de 1,1 milímetros entre o feixe incidente e a amostra e outra fenda de 1,1 milímetros entre a amostra e o detector.

Os testes de nanodureza foram realizados utilizando um nanodurômetro Fisherscope HV 100, pertencente ao GEPSI-PUCRS. Foi utilizado um indentador com geometria Berkovich. A distância mínima entre cada medida realizada foi de 0,25 mm, a fim de se evitar a interferência entre elas. As amostras foram submetidas a ciclos de carga respeitando uma profundidade máxima de penetração de até 100 nm. Cada ciclo individual de carga teve uma duração de 40 s, sendo 20 s para a aplicação da carga e 20 s para a

retirada da carga da amostra. Os modelos de dureza utilizados pelo equipamento para obter as propriedades mecânicas das amostras seguem as normas DIN VDE 2059 e ISO / FDIS 14577-1, levando em conta a correção da ponta do penetrador. Pelo menos cinco medidas válidas foram realizadas para cada amostra e a resposta média obtida foi considerada como o comportamento elasto-plástico do material.

Para a caracterização por DSC foi utilizado um equipamento Netzsch DSC modelo 404 pertencente ao grupo ACSEL da Colorado School of Mines em Golden, Estados Unidos. A câmara de vácuo era evacuada por uma bomba de vácuo mecânica e difusora que faziam a câmara atingir pressões da ordem de 10^{-3} Pa. Após atingir esta pressão, a câmara era lavada com argônio. Este procedimento foi realizado três vezes, e para a caracterização, era mantido um fluxo de 55 ml/min de argônio ultra-puro (99,999%) dentro da câmara. A massa de cada amostra foi 5 mg e foram utilizadas quatro diferentes taxas de aquecimento, 5, 10, 15 e 20 K/min, desde 20° C até 1000° C.

4.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Da mesma forma que no procedimento experimental, este capítulo foi dividido em três partes, filmes finos de (Ti,Al)N, multicamadas $(Ti_{1-x}Al_x)N/(Ti_{1-y}Al_y)N$, AlN/(Ti,Al)N e TiN/(Ti,Al)N e os resultados e discussão da nova técnica para avaliar a camada de trabalho em ferramentas de injeção de alumínio.

4.13. Filmes finos de (Ti,Al)N

Os filmes finos de (Ti,Al)N, depositados com diferentes razões Ti/Al, foram inicialmente caracterizados por EDS a fim de se descobrir a razão Ti/Al dos revestimentos. A Figura 4.1 mostra o resultado das análises por EDS dos diferentes filmes de (Ti,Al)N depositados.

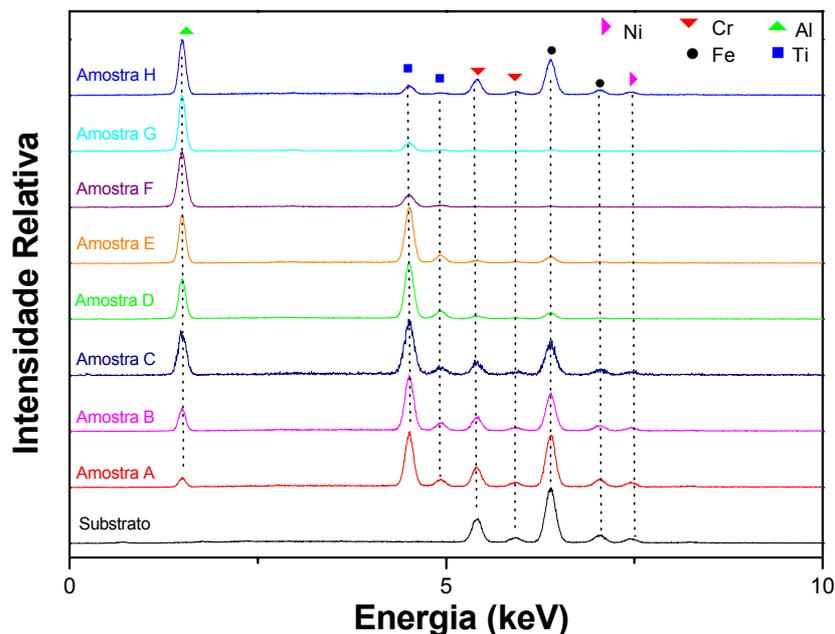


Figura 4.1 Análise por EDS das amostras de (Ti,Al)N depositadas.

O gráfico da Figura 4.1 mostra um gradual aumento da concentração de alumínio e da espessura dos filmes finos, (isso é constatado pela diminuição do pico do ferro) conforme é aumentada a potência aplicada no alvo de alumínio (amostras A-F). Entretanto,

quando a potência do alvo de titânio é diminuída (amostras G-H), há uma gradual diminuição da concentração de titânio e da espessura dos filmes finos. A Tabela 4.1 mostra a análise elementar realizada na análise de EDS.

Tabela 4.1 Análise realizada por EDS para os elementos titânio e alumínio.

Amostra	Análise elementar (%at)	
	Ti	Al
A	76	24
B	60	40
C	52	48
D	41	59
E	35	65
F	20	80
G	15	85
H	12	88

Com base na Tabela 4.1, foram escolhidas as amostras A, C e E para formar as multicamadas, pois estas apresentavam a estequiometria desejada para este trabalho, conforme discutido anteriormente.

As amostras padrão de TiN e AlN, mais as amostras de (Ti,Al)N selecionadas, foram caracterizadas por XRD a fim de serem analisados seus crescimentos cristalinos preferenciais. A análise por XRD dos filmes finos TiN e AlN é mostrada na Figura 4.2.

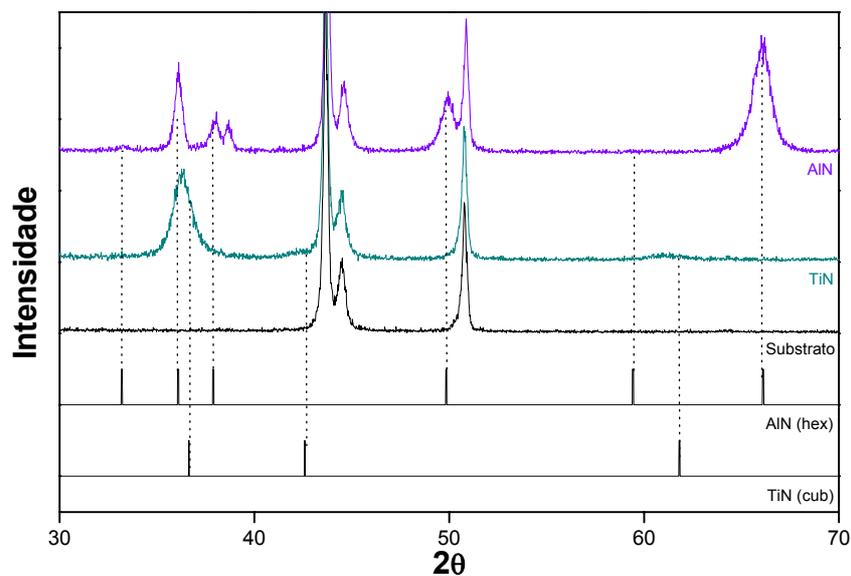


Figura 4.2 Análise por XRD do substrato e dos filmes finos de TiN e AlN depositados. Para fins comparativos, foram utilizados padrões TiN (cúbico 38-1420) e do AlN (hexagonal wursita 25-1133) retirados do programa de identificação PCPDFWIN da Philips®.

Na análise do gráfico da Figura 4.2, verifica-se os picos característicos do ferro do substrato e o crescimento preferencial (111) em $36,2^\circ$ e $61,9^\circ$ (220) para o TiN, fase cúbica. Na amostra AlN, verifica-se a presença de um pequeno pico de alumínio em $38,7^\circ$ (100), possivelmente devido à camada de adesão de alumínio depositada por dois minutos. Os demais picos foram identificados como sendo do AlN, fase hexagonal wursita, encontrados em $33,2^\circ$ (100); $36,1^\circ$ (002); $37,9^\circ$ (101); $49,9^\circ$ (102); $59,4$ e $66,1^\circ$ (110).

A análise dos filmes finos de (Ti,Al)N com diferentes razões Ti/Al é mostrada na Figura 4.3.

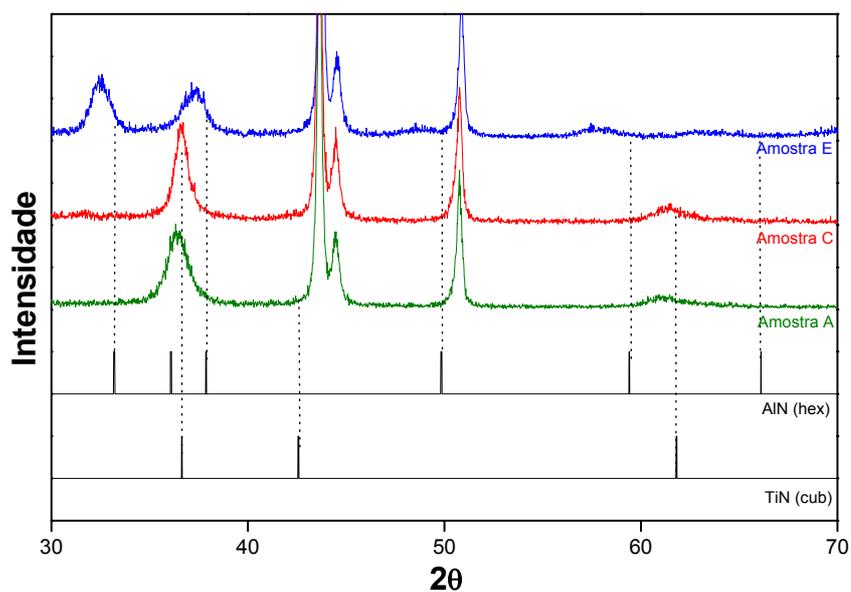


Figura 4.3 Análise por XRD dos diferentes filmes finos de (Ti,Al)N depositados.

Nas amostras de (Ti,Al)N fica provada a diferença de crescimento cristalino das amostras A e C (fase cúbica do TiN) para a amostra E (fase hexagonal do AlN). Há um deslocamento de $0,3^\circ$ entre as amostras A e C, provavelmente devido à substituição dos átomos de titânio por alumínio.

A amostra E não apresenta a mesma intensidade dos picos que a amostra AlN; este fenômeno pode ser provocado por muitos fatores como: concentração de nitrogênio e alumínio, mudança de temperatura, etc.. Esta mudança de comportamento cristalino também foi observada por Man, Oliveira, Raveh, Shum e Wahlström.

Após as caracterizações por EDS e XRD, foi medida a espessura de cada uma das amostras a fim de ser descobertas a taxa de deposição para cada revestimento. A espessura foi analisada com o auxílio de um perfilômetro. Foram realizadas cinco análises em diferentes regiões de cada amostra e realizado uma média desses valores. A Tabela 4.2 mostra o valor médio de espessura de cada filme analisado.

Tabela 4.2 Espessura média das amostras selecionadas para formar as multicamadas.

Amostras	Espessura média dos filmes finos (nm)
A	1025
C	1900
E	4300
TiN	667
AlN	4670

4.14. Multicamadas $(Ti_{1-x}Al_x)N/(Ti_{1-y}Al_y)N$

Nesta parte do trabalho, foram caracterizadas cinco diferentes composições de multicamadas com quatro diferentes espessuras de camada individual. Estas multicamadas serão identificadas neste capítulo pelas letras das camadas formadoras e pela espessura das suas camadas formadoras, por exemplo, A/E3, que é a multicamada formada pelas amostras A e E com espessuras de camada individual de três nanômetros. As multicamadas foram caracterizadas por XRD, EDS, GDOS, GXRD de baixo ângulo e nanodureza.

4.14.1. Análise por XRD

Nas análises por XRD foi realizada uma comparação entre as multicamadas e suas respectivas camadas formadoras a fim de se descobrir se existe uma combinação dos crescimentos cristalinos das camadas individuais, ou se há um crescimento dominante.

As análises mostraram que todos os picos possíveis de visualização das multicamadas se encontravam no intervalo entre 30° e 40°. Por este motivo, e para isolar os picos das multicamadas dos picos do substrato, serão mostradas as análises de XRD entre estes ângulos.

Multicamada A/E

A primeira análise mostrada será das quatro multicamadas A/E. Essas caracterizações foram comparadas com as dos filmes finos monolíticos A (razão Ti/Al=70/30) e E (razão Ti/Al=30/70), conforme mostra a Figura 4.4. Esta análise tem o intuito de verificar qual a fase preferencial das multicamadas, a cúbica da amostra A ou a hexagonal da amostra E.

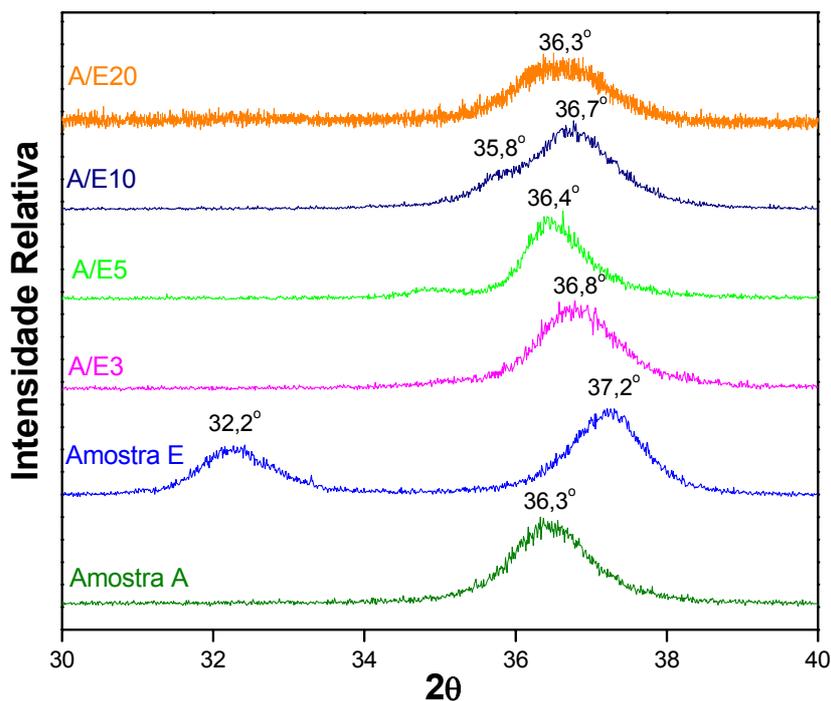


Figura 4.4 Análise de XRD das multicamada A/E entre 30° e 40° , mostrando mais especificamente os picos das amostras A, E e das suas multicamadas.

A análise dos filmes finos revela que o pico em $32,2^{\circ}$ da amostra E não aparece em nenhuma das multicamadas. Uma explicação plausível para o desaparecimento deste pico seria a mudança de comportamento da fase hexagonal (típica do AlN) com a variação do alumínio, conforme já foi citado anteriormente.

As amostras A/E apresentam um pico entre $36,3^{\circ}$ e $36,8^{\circ}$, valor que está entre o pico das amostras A (fase cúbica) e E (fase hexagonal), $36,3^{\circ}$ e $37,2^{\circ}$, respectivamente.

Pode-se perceber, também, principalmente na amostra A/E10, que há o surgimento de um pico em torno de $35,8^{\circ}$ que não existia em nenhuma das amostras monolíticas. A explicação mais provável é que exista um deslocamento do pico, tanto do cúbico quanto da hexagonal nas amostras, devido à tensão residual das multicamadas. É plausível afirmar que este “novo” pico seja somente o pico da fase cúbica ($36,3^{\circ}$) deslocado para esquerda, e o pico mais intenso nas multicamadas seja da fase hexagonal também deslocado, de $37,2^{\circ}$ para $36,7^{\circ}$. Isto prova a existência de crescimento preferencial tanto da amostra A quanto da amostra E.

Multicamadas A/C

As análises das amostra A (Ti/Al=70/30) e C (Ti/Al=50/50) e das suas multicamadas é mostrada na Figura 4.5.

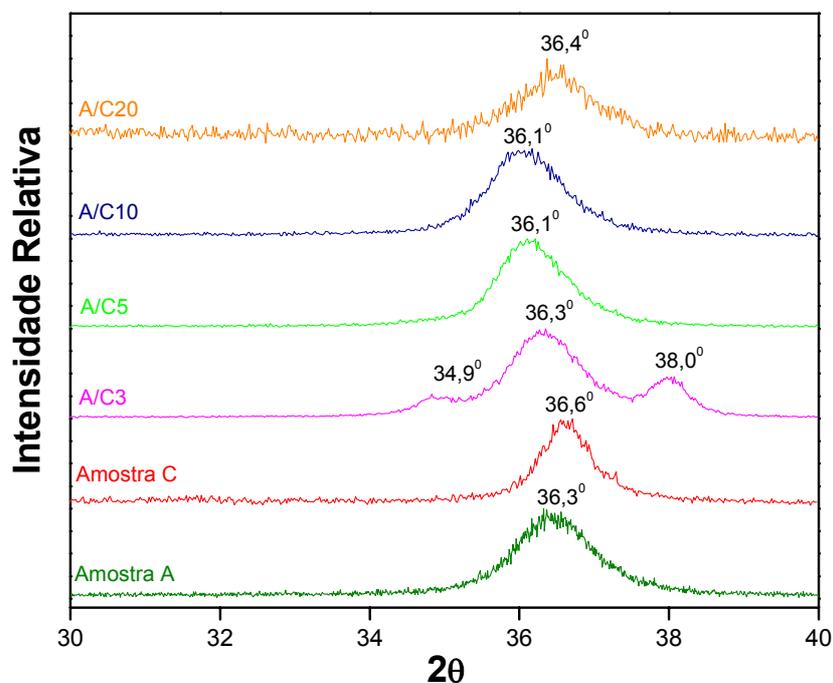


Figura 4.5 Análise de XRD das multicamadas A/C entre 30° e 40°, mostrando os picos das amostras A, C e das suas multicamadas.

As amostras seleccionadas como formadoras destas multicamadas possuem a mesma estrutura cristalina (cúbica) entre si, entretanto possuíam uma pequena diferença na concentração de alumínio/titânio entre as camadas individuais, o que já promoveu um deslocamento de 0,3° entre as amostras A e C, de 36,3° para 36,6°.

Na análise do gráfico da Figura 4.5, nota-se que novamente existe um deslocamento para a esquerda dos picos das multicamadas em comparação aos filmes de (Ti,Al)N puros. Todos os picos principais das multicamadas estão entre 36,1° e 36,4°.

Na amostra A/C3 houve a formação de dois novos picos, em 34,9° e 38,0°. Foi identificado que estes dois picos provavelmente correspondem ao titânio. Possivelmente houve um excesso de titânio na formação desta multicamada.

Multicamadas C/E

A análise por XRD entre 30° e 40° das amostras C (Ti/Al=50/50) e E (Ti/Al=30/70) é mostrada na Figura 4.6. Estas multicamadas são formadas por camadas com crescimento cristalino cúbico e hexagonal, como das amostras A/E, porém a concentração de alumínio presente nesta amostra C/E é maior que na amostra A/E.

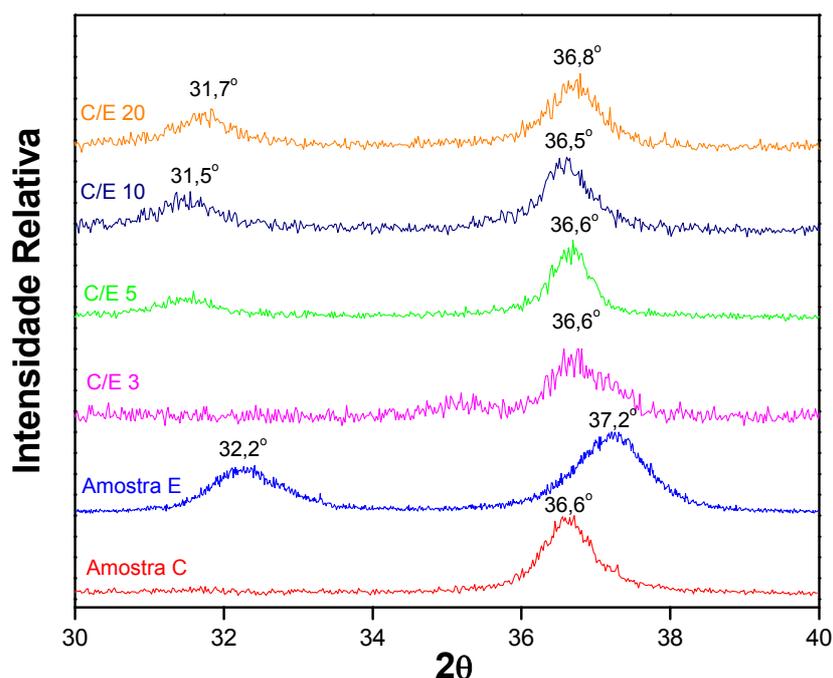


Figura 4.6 Análise de XRD das multicamadas C/E entre 30° e 40° , mostrando os picos das amostras C, E e das suas multicamadas.

Nesta análise, nota-se que, ao contrário das multicamadas A/E, o pico da amostra E em $32,2^\circ$ está presente nas multicamadas C/E, mais visivelmente nas amostras C/E5, C/E10 e C/E20. Nestas multicamadas, há um deslocamento deste pico para a esquerda em relação a amostra E de aproximadamente $0,7^\circ$.

O outro pico das multicamadas aparece praticamente na mesma posição do pico da amostra C ($36,6^\circ$). Contudo, nota-se que pode haver um deslocamento deste pico de $0,5^\circ$ para a esquerda em relação a amostra E. Portanto o pico em $36,6^\circ$ presente das multicamadas pode ser característico tanto da amostra C quanto da E.

Multicamadas C/AlN

A análise por XRD entre 30° e 40° das amostras C (Ti/Al=50/50) e AlN é mostrada na Figura 4.7.

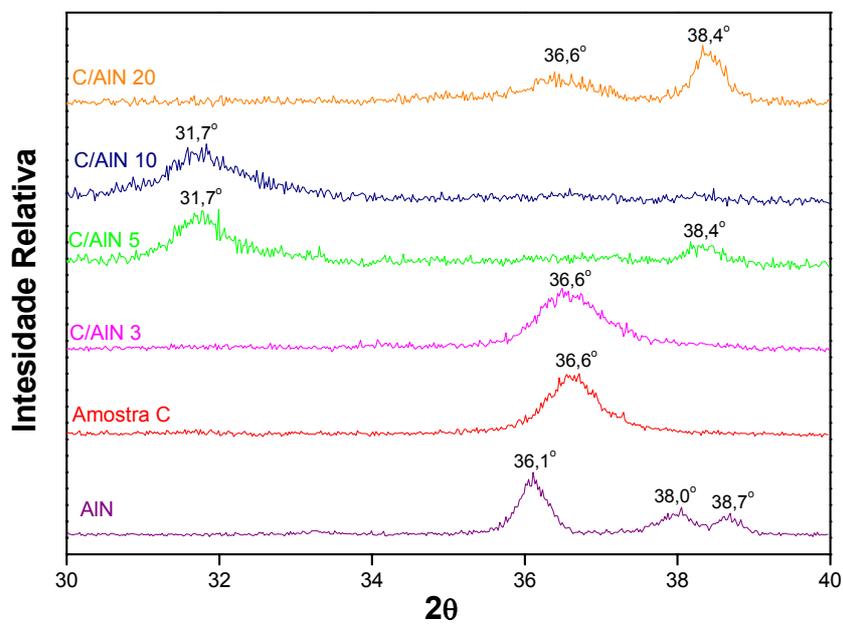


Figura 4.7 Análise de XRD das multicamadas C/AlN entre 30° e 40° , mostrando os picos das amostras C, AlN e das suas multicamadas.

Pela análise da Figura 4.7, nota-se que a multicamada C/AlN3 apresenta um comportamento semelhante ao da amostra C. Já as amostras C/AlN5 e C/AlN10 mostram um pico em $38,4^\circ$, valor intermediário entre os dois picos em $38,1^\circ$ e $38,7^\circ$ da amostra AlN. Entretanto, estas mesmas amostras apresentam um pico em $31,7^\circ$, que não está presente em nenhuma das amostras formadoras. Como já foi dito anteriormente, provavelmente este pico é característico de outra fase do AlN, como já apresentado por outras multicamadas.

A amostra C/AlN20 é a única a apresentar tanto picos do AlN ($38,4^\circ$) como da amostra C ($36,6^\circ$).

Multicamadas C/AlN

A análise de XRD entre 30° e 40° para as amostra C (Ti/Al=50/50), TiN e suas multicamadas é mostrado na Figura 4.8.

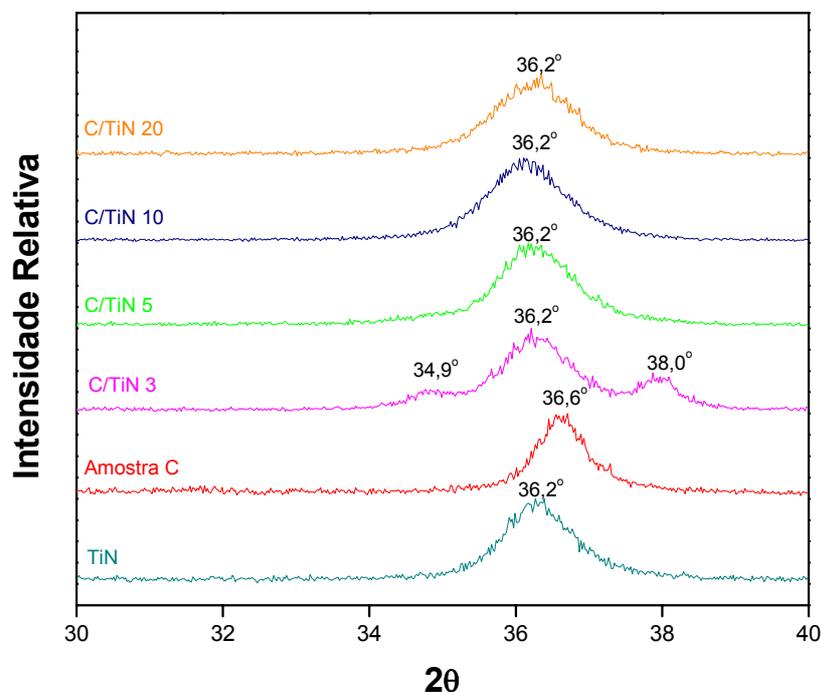


Figura 4.8 Análise de XRD das multicamadas C/TiN entre 30° e 40° , mostrando os picos das amostras C, TiN e das suas multicamadas.

A análise de XRD mostra que estas multicamadas apresentaram um comportamento semelhante ao das multicamadas A/C, tendo a multicamada C/TiN3 o aparecimento de mais dois picos, em $34,9^\circ$ e $38,0^\circ$, provavelmente pelo excesso de titânio nas multicamadas. Já as demais multicamadas mostram o mesmo pico em $36,6^\circ$, característico do TiN.

4.14.2. Nanodureza

Nestas análises foi avaliada a dureza e o módulo de elasticidade dos filmes finos monolíticos e das multicamadas compostas por camada individuais com três, cinco e dez nanômetros de espessura. As amostras com vinte nanômetros de camada individual não foram analisadas, pois não se enquadravam no perfil de super-redes, não havendo possibilidade de ocorrer um efeito de aumento de dureza.

A Figura 4.9 mostra a análise da dureza para cada uma das multicamadas depositadas.

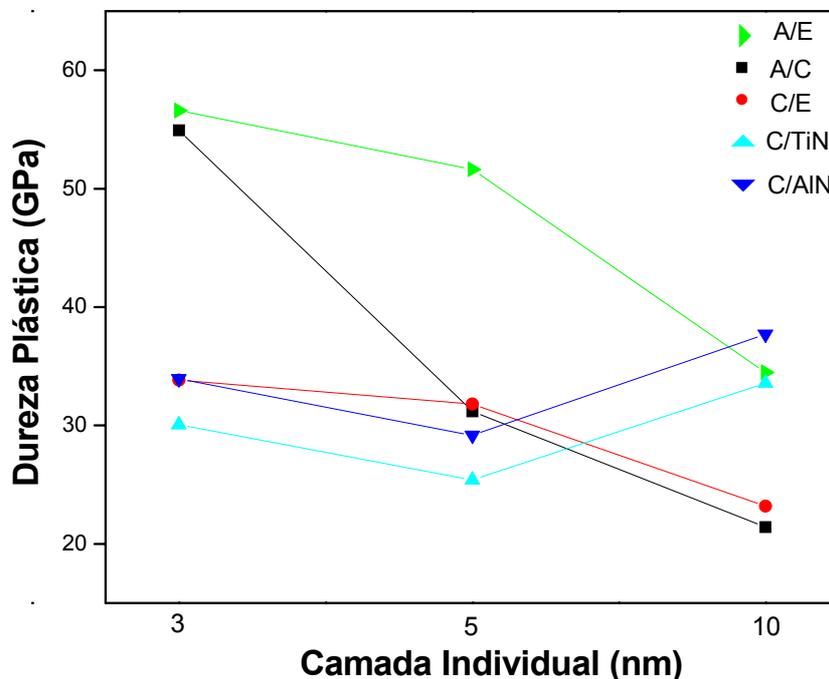


Figura 4.9 Gráfico da dureza em relação ao período das multicamadas depositadas.

Pelo gráfico da Figura 4.9, é possível constatar que das multicamadas depositadas, as amostras A/E3, A/E5 e A/C3 são consideradas super-redes pois apresentam valores de dureza maiores que 50 GPa.

As amostras $(Ti_{1-x}Al_x)N/(Ti_{1-y}Al_y)N$ compostas por camada individuais mais finas apresentaram os maiores valores de dureza, mostrando que a espessura da camada individual é um fator dominante na dureza do revestimento.

Os valores de dureza das amostras C/TiN e C/AlN estão dentro do intervalo de erro das medidas (10%), sendo impossível verificar aumento de dureza em relação à espessura da camada individual.

Na Figura 4.10 é mostrado um gráfico de barras com os valores de dureza mais elevados de cada uma das cinco diferentes composições de multicamada depositadas. Estes valores foram comparados com a dureza dos filmes finos monolíticos e com o substrato utilizado.

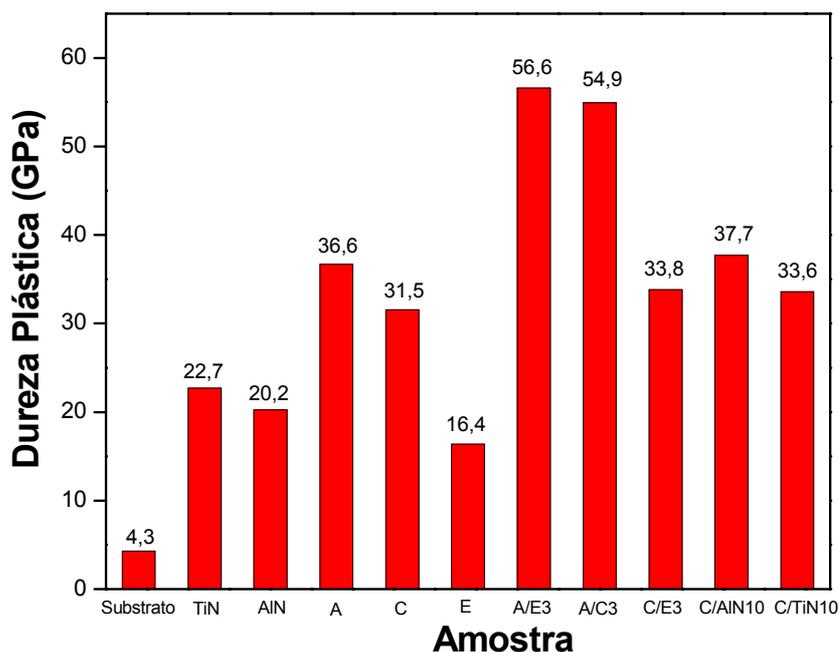


Figura 4.10 Gráfico da dureza plástica do substrato, das amostras A, C e E e das multicamadas que apresentaram os maiores valores de cada grupo estudado.

As análises de nanodureza mostraram que todos os revestimentos possuem uma dureza no mínimo quatro vezes mais elevada que o substrato.

Dentre os revestimentos monolíticos, o que possui maior dureza é a amostra A, que é (Ti,Al)N com maior quantidade de titânio. As amostras TiN e AlN também apresentam dados de dureza que corroboram com a literatura.

A Figura 4.11 mostra a dureza das multicamadas A/E em relação aos filmes monolíticos formadores. É notado que, aumentando a espessura das monocamadas, há a diminuição de dureza para estas amostras, sendo que na amostra A/E10, o valor de dureza já é menor que o encontrada na amostra A.

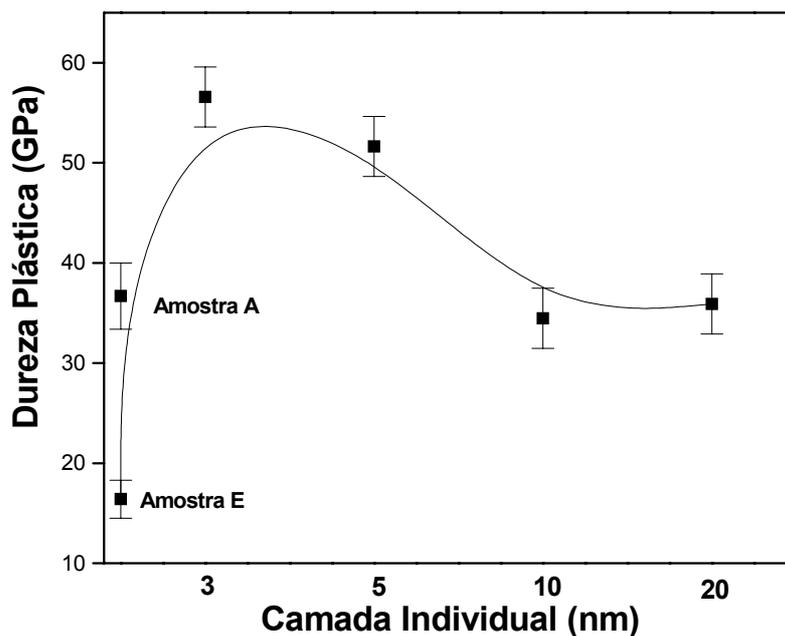


Figura 4.11 Gráfico mostrando a importância da espessura das camadas individuais no aumento de dureza nas multicamadas A/E. O erro na medida foi calculado como sendo 10%.

As multicamadas A/E3 e A/C3 obtiveram um aumento de dureza em relação à média de dureza das suas camadas formadoras de aproximadamente 113% e 63%, respectivamente.

As multicamadas A/E10 e A/E20 obtiveram praticamente os mesmos valores de dureza, com valores próximos a dos filmes monolíticos.

As medidas do módulo de elasticidade das multicamadas são mostrada na Figura 4.12.

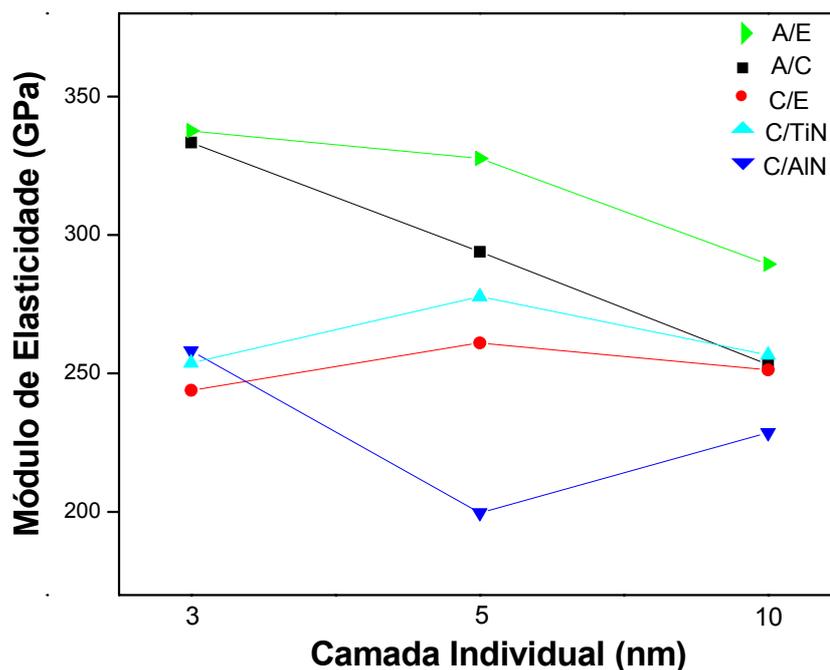


Figura 4.12 Gráfico do módulo de elasticidade em relação à camada individual das multicamadas depositadas.

Estes valores mostram um comportamento similar ao das análises de nanodureza, apresentando as amostras A/E3, A/E5 e A/C3 os maiores valores de módulo de elasticidade.

Na Figura 4.13, é mostrado um gráfico de barras com os valores de módulo de elasticidade mais elevados de cada uma das cinco diferentes composições de multicamadas depositadas. Estes valores foram comparados com os dos filmes finos monolíticos e com o substrato utilizado.

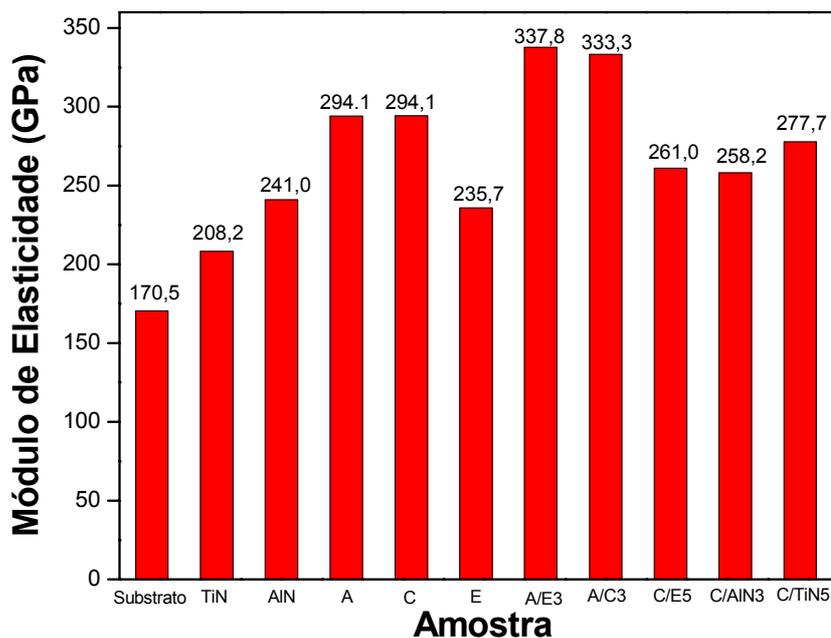


Figura 4.13 Gráfico do módulo de elasticidade do substrato, das amostras A, C, E e das multicamadas que apresentam os valores mais elevados de cada grupo estudado.

Novamente, todos os filmes finos apresentam maiores valores de módulo de elasticidade que o substrato. As amostras A e C apresentaram o mesmo valor de módulo de elasticidade, sendo os maiores valores para os filmes finos monolíticos.

A Figura 4.14 mostra o módulo de elasticidade nas multicamadas A/E em relação aos filmes monolíticos formadores. É notado que, aumentando a espessura das camadas individuais, ocorre a diminuição do valor do módulo de elasticidade para estas amostras, sendo que nas amostras A/E10 e A/E20 já existe uma diminuição no módulo de elasticidade em relação à amostra A.

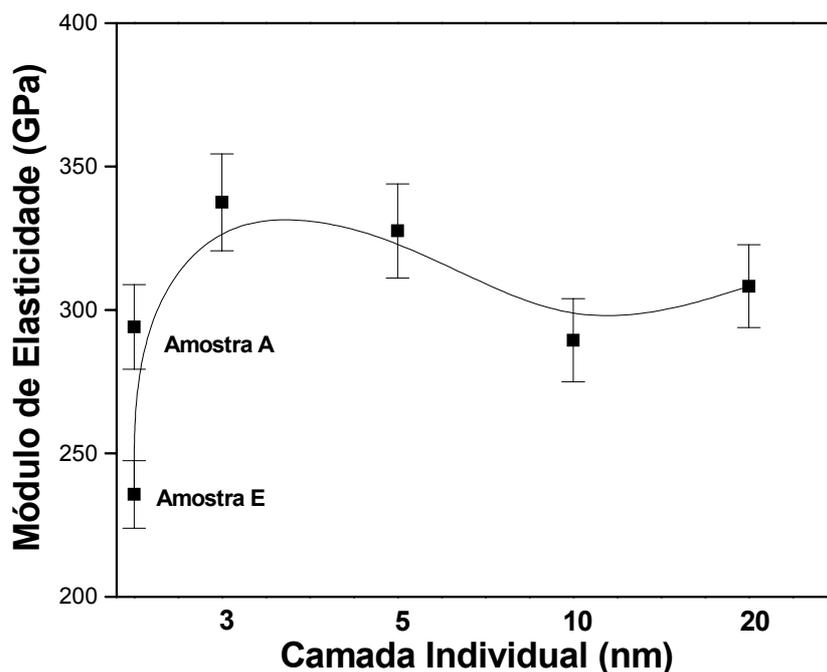


Figura 4.14 Gráfico mostrando a importância da espessura das camadas individuais no aumento do módulo de elasticidade nas multicamadas A/E. O erro na medida foi calculado em 10%.

O ganho em módulo de elasticidade das multicamadas A/E 3 e A/C3 em relação aos filmes monolíticos novamente é significativo, sendo de 27% e 25%, respectivamente.

4.14.3. Análise por EDS

A fim de verificar se existiu um “envenenamento” por nitrogênio dos alvos durante a deposição das multicamadas, foi realizada a análise de EDS das multicamadas A/E. Este “envenenamento” pode ser mais evidente nas multicamadas com camada individual com menor espessura, pois haveria uma maior probabilidade de não haver tempo hábil para limpar os alvos entre uma camada e outra.

Foram realizadas análises sempre no centro das amostras, sendo a análise por EDS das amostras A/E mostrada na Figura 4.15.

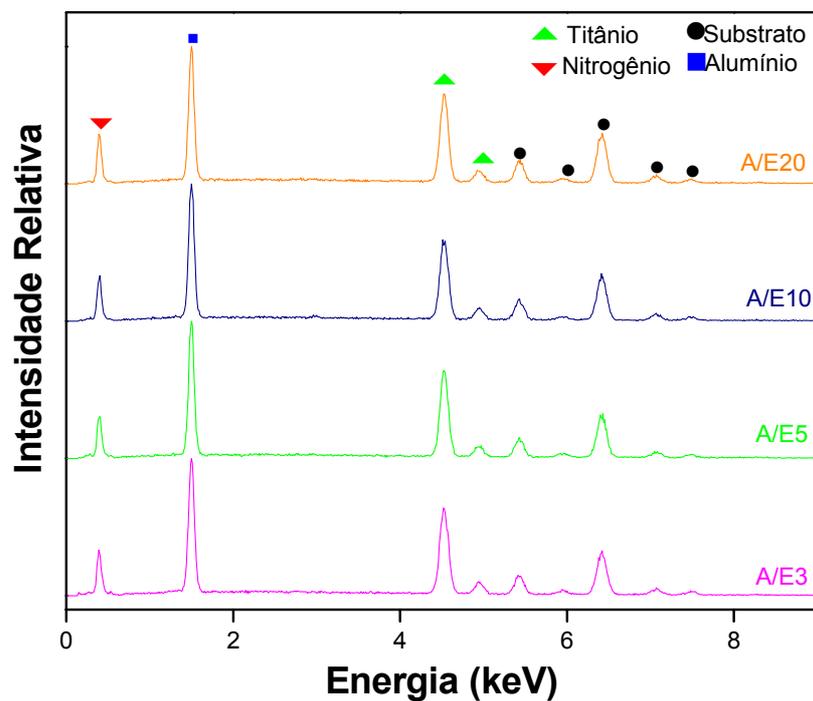


Figura 4.15 Gráfico de EDS mostrando a presença do substrato, alumínio e titânio nas amostras A/E3, A/E5, A/E10 e A/E20.

O gráfico da Figura 4.15 mostra a presença dos picos característicos do substrato e do alumínio, titânio e nitrogênio dos revestimentos.

A fim de saber se existiu uma diferença considerável na concentração de titânio e alumínio entre as amostras, foi feita uma análise da concentração destes elementos por EDS, considerando somente estes dois elementos. Esta análise é mostrada na Figura 4.16.

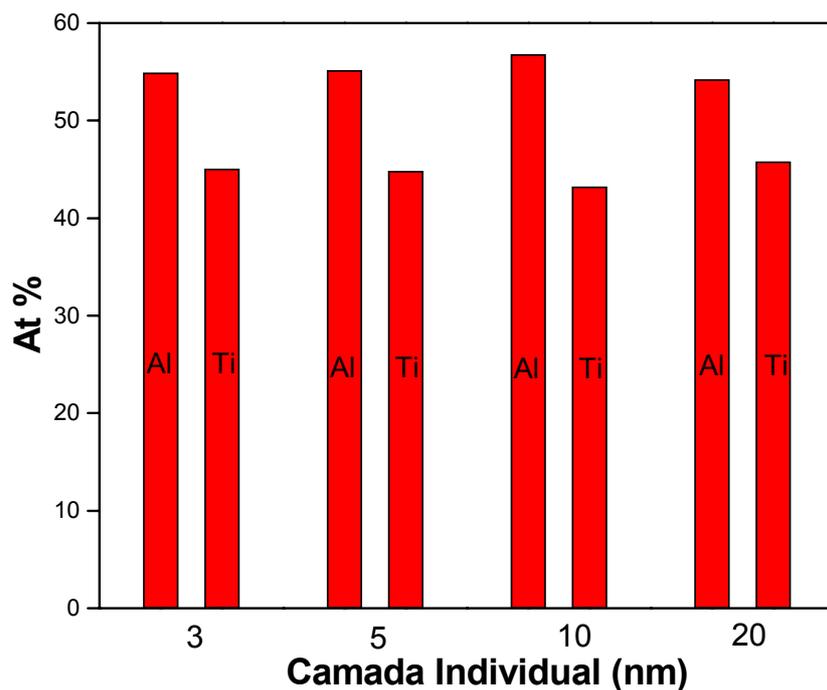


Figura 4.16 Gráfico de barras da concentração Ti/Al entre as multicamadas A/E3, A/E5, A/E10 e A/E20 feita por EDS.

Não houve uma grande variação na razão Ti/Al entre as quatro amostras, mostrando que, se houve algum envenenamento dos alvos, este não foi detectado pelo equipamento de EDS.

A média da concentração atômica de titânio e alumínio das amostras foi de 55% para o alumínio e 45% para o titânio.

4.14.4. Análise por GDOS

A análise por GDOS teve como objetivo principal provar a formação das multicamadas de $(\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x)\text{N}/(\text{Ti}_{1-y}\text{Al}_y)\text{N}$. Como a única diferença entre as camadas individuais é a concentração Ti/Al, foi decidido inicialmente avaliar as multicamadas formadas pelas amostras A e E, que possuem a maior diferença Ti/Al entre suas camadas individuais.

Devido às dificuldades técnicas em avaliar camadas tão finas apenas pela razão Ti/Al, o equipamento de GDOS utilizado não teve precisão para diferenciar as multicamadas A/E3, A/E6 e A/E10. Entretanto, para a amostra A/E20, a análise de GDOS

se mostrou bastante eficiente, pois revelou a formação das multicamadas, como mostra a Figura 4.17.

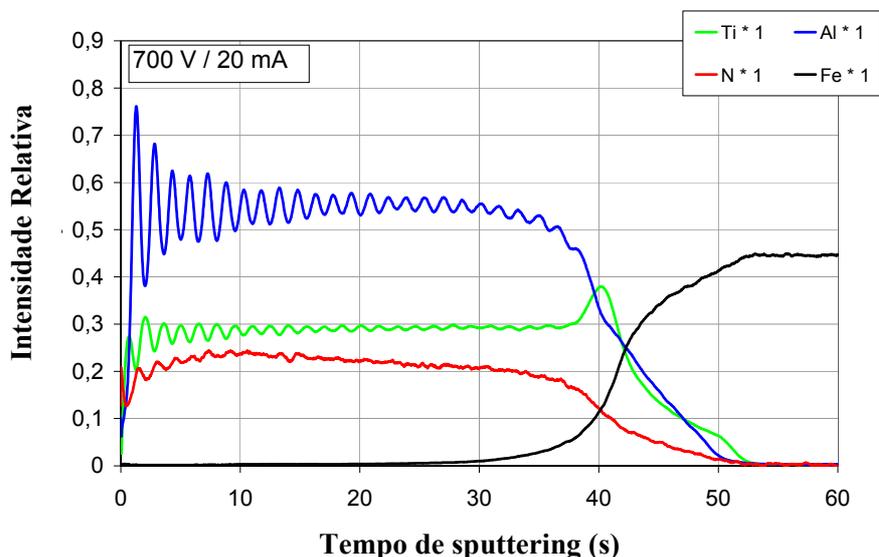


Figura 4.17 Análise por GDOS da multicamada A/E20, mostrando a presença de camadas individuais.

Nesta análise é possível verificar a presença dos quatro principais elementos da amostra: ferro (substrato), titânio, alumínio e nitrogênio (revestimento).

O aspecto mais importante desta análise é a possibilidade de diferenciar a presença das camadas individuais de (Ti,Al)N. É possível verificar vinte e cinco picos e vinte e cinco vales na linha do alumínio, totalizando cinqüentas camadas, o que corrobora com o proposto para a deposição das multicamadas com vinte nanômetros de camada individual.

O pico do titânio após quarenta segundos de *sputtering* é originário da camada de adesão depositada entre o substrato e a multicamada.

Pelas condições de desbaste utilizadas (700V e 20mA), a taxa de sputtering foi calculada pelo equipamento de GDOS sendo de 25 nm/s. Fazendo um cálculo aproximado utilizando a linha do alumínio no gráfico da Figura 4.17, em dez segundos o desbaste é de 250 nanômetros e existem aproximadamente doze camadas (seis picos e seis vales). Dividindo o valor do desbaste pelo número de camadas, chega-se ao valor de 20,8 nanômetros por camada, sendo o valor esperado de 20 nanômetros para a amostra analisada.

Utilizando o mesmo cálculo realizado acima, pode-se obter um valor aproximado da espessura total do revestimento. Sendo o tempo de *sputtering* igual a aproximadamente 40 segundos para analisar toda a multicamada. Multiplica-se este valor pela taxa de *sputtering* (25 nm/s) obtendo-se o valor de 1000 nm, ou 1 μm de espessura total da multicamada.

Em outra análise da amostra A/E20, utilizando um valor de potência diferente da utilizada na análise anterior, foi estimada a concentração de titânio, alumínio e nitrogênio presente na amostra. Esta análise é mostrada na Figura 4.18.

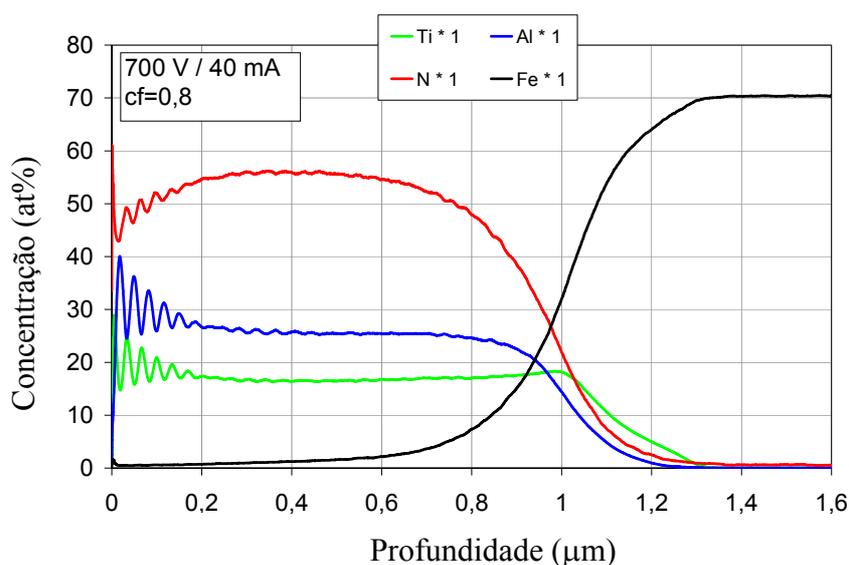


Figura 4.18 Análise por GDOS da multicamada A/E20, estimando o percentual atômico dos elementos presentes na multicamadas.

Nesta análise estima-se que o percentual atômico de nitrogênio seja de 55%, alumínio de 25% e titânio de 18% presente na multicamada A/E20.

Tratando-se de uma análise de multicamada, fica difícil avaliar o percentual exato de cada elemento na amostra, pois há uma grande variação nos valores das curvas. Esta análise tem como objetivo fornecer um valor aproximado dos percentuais dos elementos presentes na amostra, embora os valores estejam bastante próximos dos encontrados na análise por EDS.

4.14.5. Difração de raios X de baixo ângulo

Como não foi possível verificar a presença de multicamadas para os revestimentos com menor espessura de camada individual, foi proposto realizar a análise de XRD de baixo ângulo nas amostras com camada individual mais fina.

A análise de XRD de baixo ângulo para a amostra A/E3 pode ser vista na Figura 4.19.

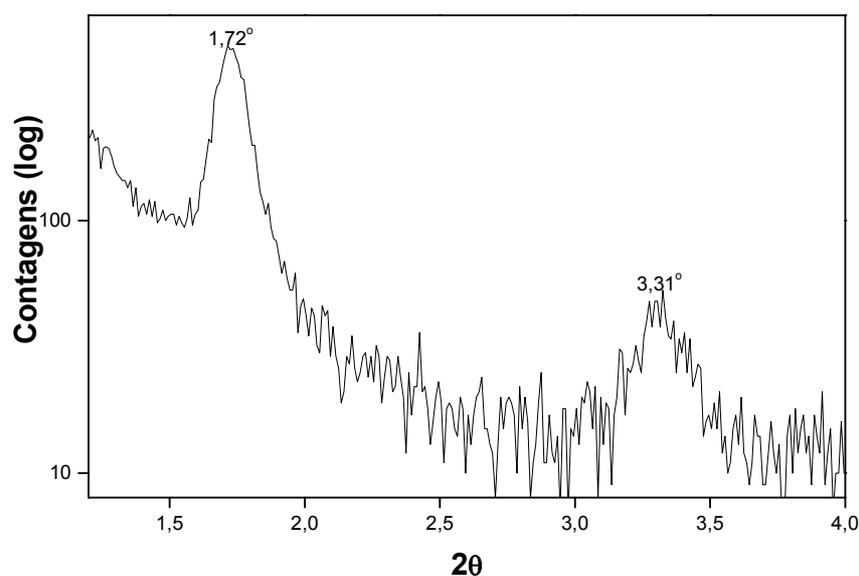


Figura 4.19 Análise por XRD de baixo ângulo da multicamadas A/E3.

Conforme descrito na revisão bibliográfica, pode-se calcular o período da bicamada utilizando a lei de Bragg. Pelo gráfico da Figura 4.19, observa-se que o valor 2θ para o primeiro pico é igual a $1,72^\circ$ e $3,31^\circ$ para o segundo pico. A fim de se descobrir a periodicidade da multicamada, deve-se utilizar $\Delta\theta$, que possui valor igual a $0,79^\circ$. Sabendo-se também que a radiação $\text{CuK}\alpha$ utilizada tem comprimento de onda igual a $1,54056 \text{ \AA}$, pode-se calcular o período da bicamada:

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

$$1,54056 = 2d \sin 0,79$$

$$d = 5,59 \text{ nm}$$

Este valor encontrado é o do período Λ , ou seja, a monocamada tem valor de 2,79 nanômetros.

Nesta multicamada a camada individual proposta foi de 3 nanômetros, sendo o valor obtido experimentalmente de 2,79 nanômetros por camada, provando a eficácia do processo utilizado na deposição.

As demais multicamadas não foram analisadas pela técnica de XRD de baixo ângulo, pois o valor $\Delta\theta$ se torna cada vez menor nas amostras mais espessas, tornando difícil a interpretação dos dados.

4.15. Técnica de avaliação de revestimentos para ferramentas de injeção de alumínio

Foram caracterizados seis diferentes tipos de materiais por DSC e XRD, a fim de serem avaliadas as reações exo e endotérmicas que podem ocorrer entre estes materiais com o alumínio entre 20 e 1000°C. Dentre estas amostras, o H13 é o único que é utilizado como material base em ferramentas de injeção de alumínio, todas as outras amostras, TiN, CrN e as amostras de (Ti,Al)N, são utilizadas como revestimentos protetores sobre a ferramenta.

4.15.1. H13/Al

A primeira amostra analisada foi a do aço AISI H13 com alumínio. A análise de DSC desta amostra, mostrada na Figura 4.20, revela reações exotérmicas ocorrendo em temperaturas menores que 500°C, e uma reação endotérmica em 660°C, identificada como sendo a fusão do alumínio.

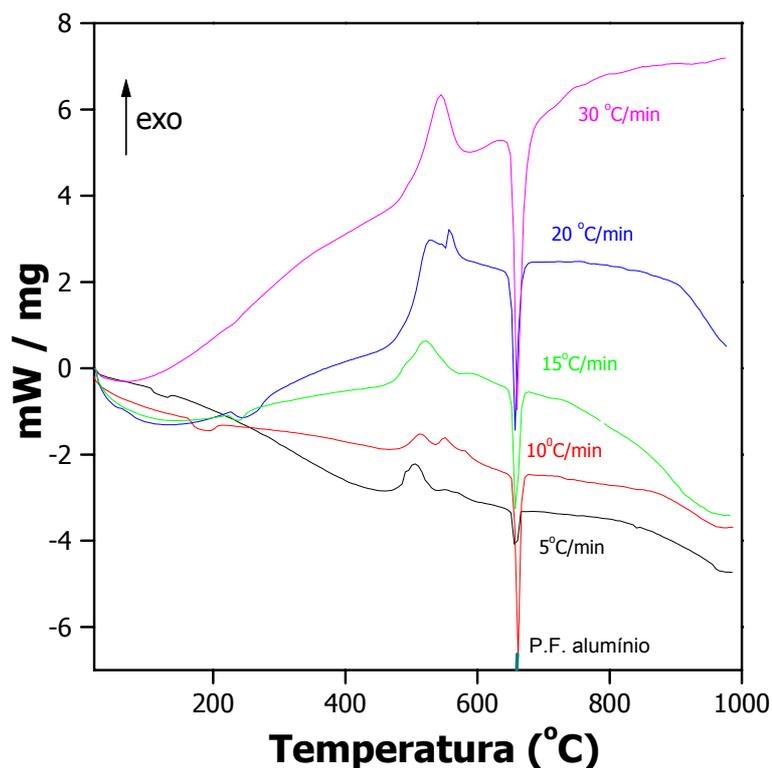


Figura 4.20 Análise por DSC dos filmes finos H13/Al com cinco diferentes taxas de aquecimento.

Para baixas taxas de aquecimento, alguns picos exotérmicos são observados antes do ponto de fusão do alumínio. Em altas taxas de aquecimento, o calor liberado pela reação inicial é maior, e provavelmente provoca subseqüentes reações produzindo um único pico. Para comprovar isso, foi realizada uma análise adicional em 30°C/min, que corroborou com esta teoria proposta.

Para baixas taxas de aquecimento, existe tempo suficiente para cada reação individual ocorrer, o que pode não acontecer em taxas maiores, onde algumas reações podem ser suprimidas pela velocidade do aquecimento. A prova disso é que, nas amostras de H13 com alumínio, em altas taxas de aquecimento, as reações exotérmicas aparecem sendo apenas um pico largo, enquanto que em taxas mais baixas é possível verificar a presença de várias reações exotérmicas, e não apenas uma.

Para identificar cada reação individual, por exemplo, em 5°C/min, a varredura precisaria ser interrompida logo após cada reação, e, a seguir, ser realizada uma análise de XRD da amostra a fim de serem descobertas quais fases foram formadas em cada reação

particular. Entretanto, quando os picos correspondentes a cada reação estão muito próximos um do outro, se torna difícil interromper uma determinada reação antes do surgimento de outro pico. Conseqüentemente, neste caso as reações individuais não podem ser completamente identificadas.

Foram realizadas três análises de XRD das amostras: como depositadas, após os picos exotérmicos (antes do pico endotérmico da fusão do alumínio) e após a análise completa de DSC em 1000°C. Estas análises foram realizadas nas amostras com taxa de aquecimento de 20°C/min, como pode ser visto na Figura 4.21.

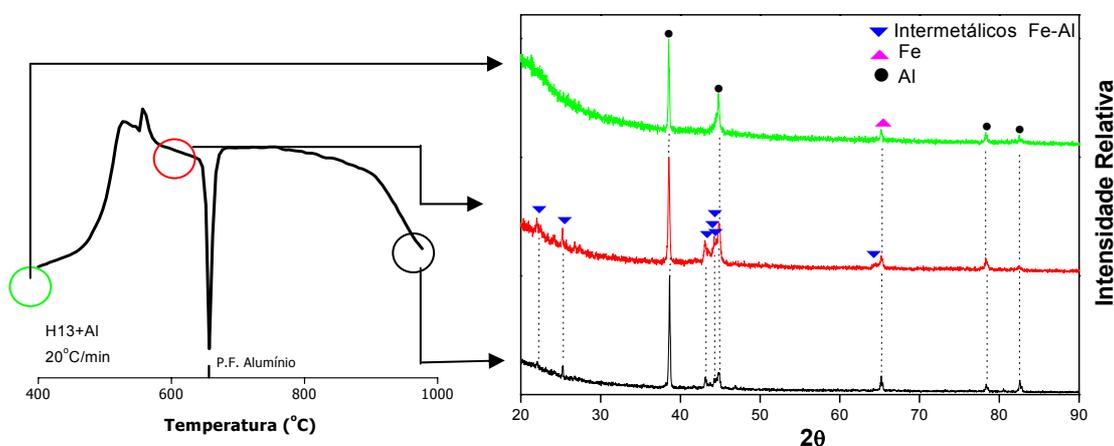


Figura 4.21 Análise de XRD na amostra H13/Al, mostrando as análises da amostra como foi depositada, em 600°C e após 1000°C.

Devido às dificuldades de depositar as camadas individuais de H13 descritas anteriormente, estas apresentaram uma espessura relativamente fina. Isto foi comprovado pela presença de uma grande quantidade de alumínio comparada ao ferro, que pode ser visto na análise de XRD na amostra como foi depositada, pois os picos de alumínio aparecem bem mais expressivos que os do ferro.

As análises de XRD mostram que, aparentemente, não houve formação de intermetálicos durante a deposição. Isto é visto na amostra como depositada, pois foram encontrados somente os picos do alumínio e do ferro. Nas análises em 600°C e 1000°C, como os padrões referentes aos intermetálicos estão muito próximos, foram identificados diversos intermetálicos, como Al_3Fe , Al_5Fe_2 , Al_2Fe e FeAl , sendo difícil averiguar se todos estas fases foram formadas durante o aquecimento.

Pelo diagrama de equilíbrio ferro-alumínio mostrado no Capítulo 2, observa-se que todos estes intermetálicos descritos são possíveis de serem formados em altas

temperaturas, sendo o Al_3Fe , o intermetálico com maior teor de alumínio, o mais provável de ser o primeiro formado na interação ferro-alumínio a altas temperaturas.

4.15.2. TiN/Al

As análises de DSC das amostras de TiN e alumínio mostram a presença de dois picos exotérmicos, como mostra a Figura 4.22.

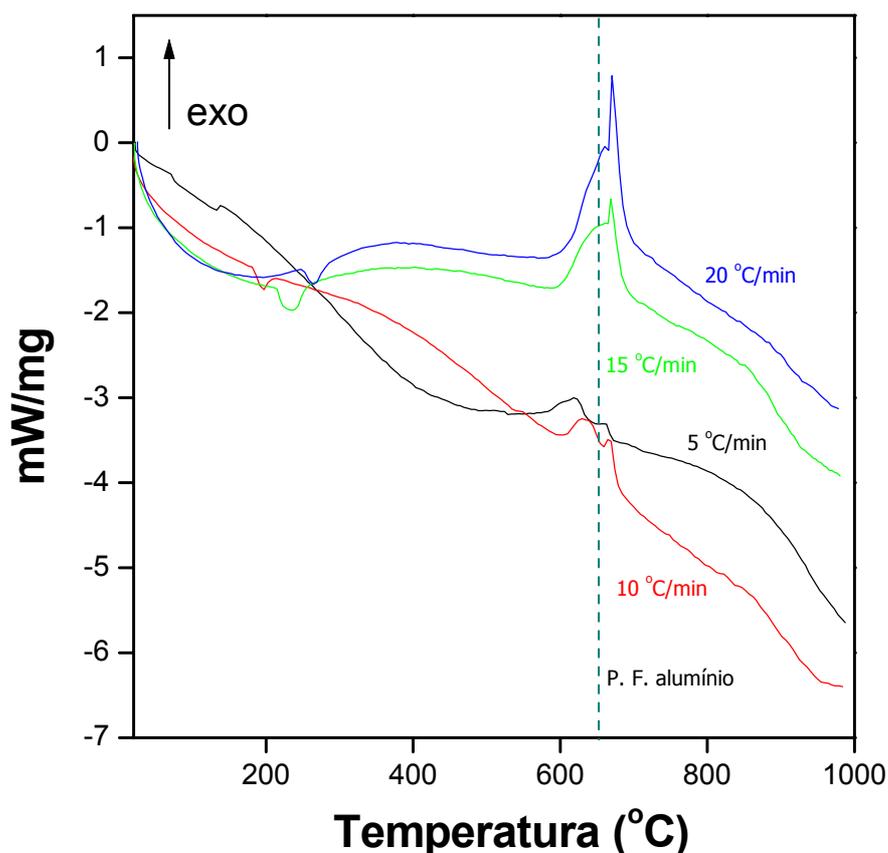


Figura 4.22 Análise por DSC dos filmes finos TiN/Al com quatro diferentes taxas de aquecimento.

Pela análise da curva 5°C/min, pode-se observar que os picos se encontravam a 587°C e 660°C. Como no caso das amostras de H13/Al, os picos apareceram muito próximos um do outro, o que impediu a identificação de cada reação individualmente. O ponto de fusão do alumínio aparece exatamente entre os dois picos e provavelmente afeta o início da segunda reação exotérmica. Diferentemente das amostras H13/Al, todo o alumínio foi utilizado nas reações exotérmicas, pois não há indícios da fusão do alumínio.

Como não foi possível isolar a reação, as análises de XRD foram realizadas na amostra como depositada e após o aquecimento a 1000°C, como mostra a Figura 4.23.

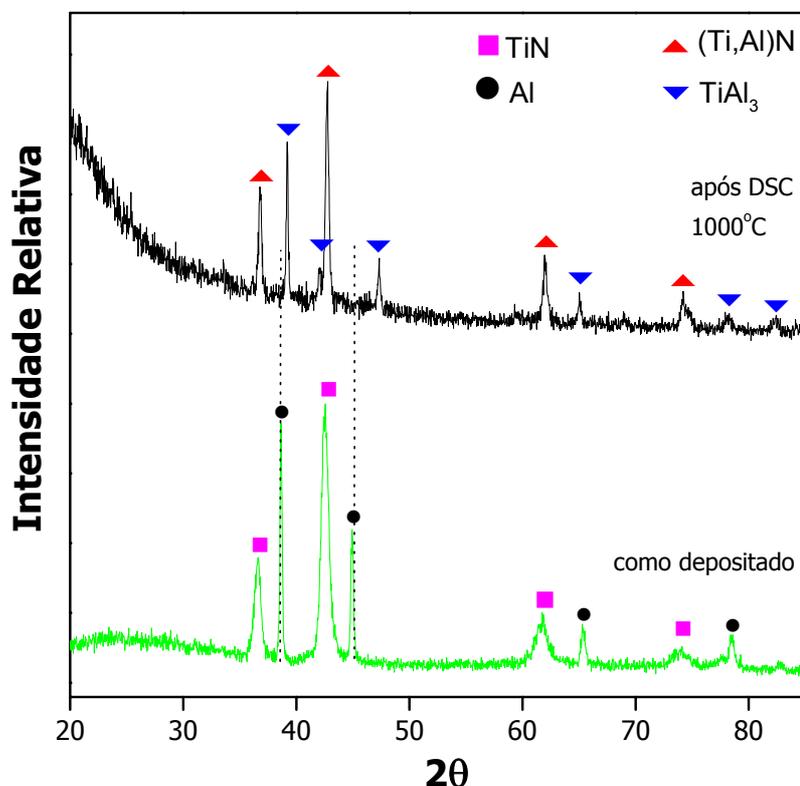


Figura 4.23 Análise de XRD na amostra TiN/Al, mostrando as análises da amostra como depositada e após 1000°C.

A amostra como depositada mostra os picos de alumínio e nitreto de titânio, sem mostrar reações entre os dois materiais. A análise de XRD em 1000°C mostrou que, aparentemente, houve a formação de (Ti,Al)N e TiAl₃. É possível que o alumínio estivesse presente inicialmente em solução sólida na rede do TiN, formando (Ti,Al)N, e quando ultrapassou o limite de solubilidade do alumínio, houve a transformação de (Ti,Al)N para TiAl₃.

Pela análise do diagrama de equilíbrio titânio-alumínio mostrado no Capítulo 2, observa-se que, para formar o intermetálico TiAl₃, é necessário uma temperatura superior a 665°C e um percentual de alumínio maior que 70% em comparação ao titânio, o que mostra ser plausível o aparecimento deste intermetálico no estudo. Observa-se também que o intermetálico TiAl₃ é o mais rico em alumínio, sendo provavelmente o primeiro a ser

formado na interação do titânio com o alumínio a altas temperaturas, embora isto dependa da energia livre existente no sistema.

4.15.3. CrN/Al

As análises de DSC das multicamadas CrN/Al mostradas na Figura 4.24 não apresentam reações exotérmicas antes da fusão do alumínio. Nenhuma reação pode ser vista até 810°C, em que uma pequena reação exotérmica pode ser notada, principalmente na amostra com taxa de aquecimento de 20°C/min.

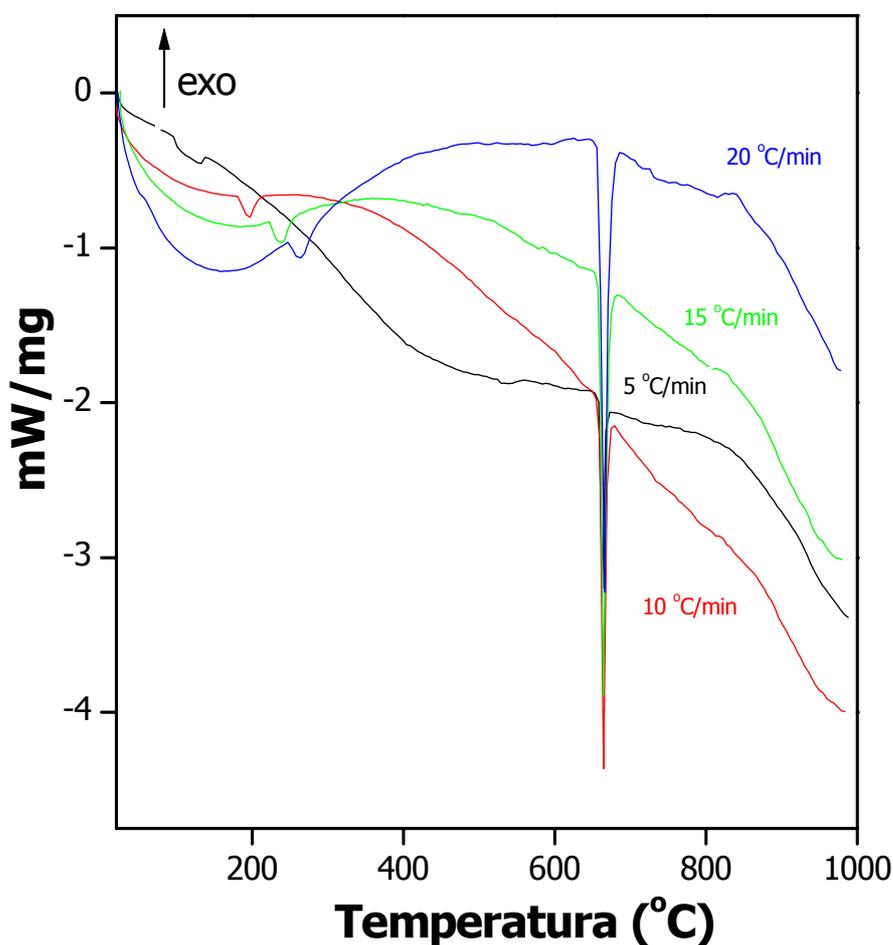


Figura 4.24 Análise por DSC dos filmes finos CrN/Al com quatro diferentes taxas de aquecimento.

Pela análise do DSC, decidiu-se realizar três análises de XRD, como depositadas, em 730°C e em 1000°C, como mostra a Figura 4.25.

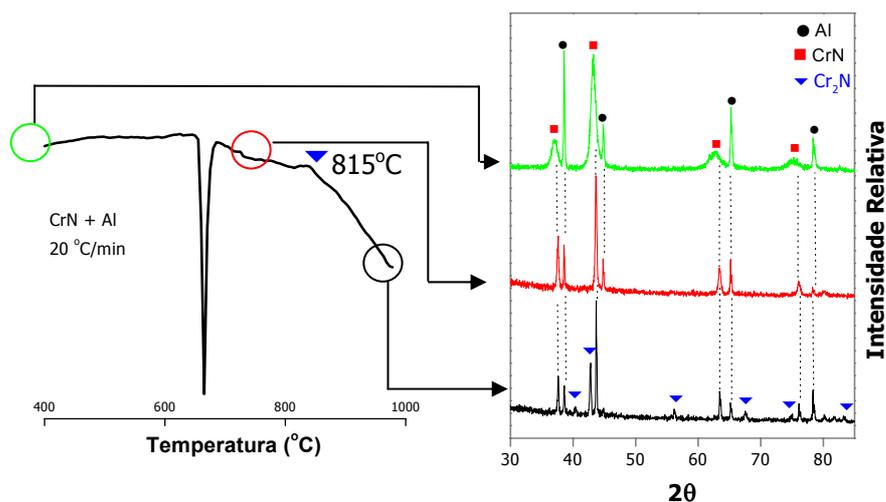


Figura 4.25 Análise de XRD na amostra CrN/Al, mostrando as análises da amostra como foi depositada, em 600° C e após 1000° C.

Pela análise de XRD, nota-se que o pico exotérmico em 810°C provavelmente corresponde à formação de Cr_2N . Também é possível que o alumínio substitua o cromo na estrutura cristalina do CrN, como aconteceu com a amostra TiN/Al.

Sabe-se que o CrN possui melhores propriedades frente ao desgaste mecânico e à corrosão comparado ao Cr_2N , não sendo interessante este último para uso em ferramentas de injeção de alumínio (BERTRAND 2000, CEKADA 2002).

4.15.4. (Ti,Al)N/Al (amostra A)

Para a amostra A, que possui mais titânio que alumínio, com razão Ti/Al igual a 70/30, a análise por DSC mostrada na Figura 4.26 apresenta dois picos, um endotérmico, em 660°C, característico da fusão do alumínio, e um pico exotérmico em aproximadamente 700°C, que pode ser melhor visualizado nas amostras com as maiores taxas de aquecimento.

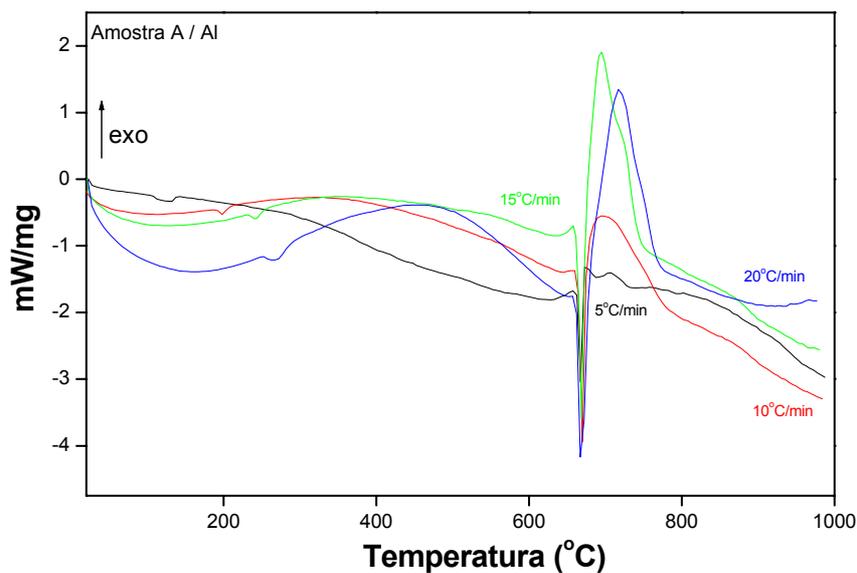


Figura 4.26 Análise por DSC da amostra A de (Ti,Al)N com alumínio para quatro diferentes taxas de aquecimento.

Como pôde ser identificado somente uma reação exotérmica, foi realizada as análises de XRD das amostras como depositada e após 1000°C, como mostra a Figura 4.27.

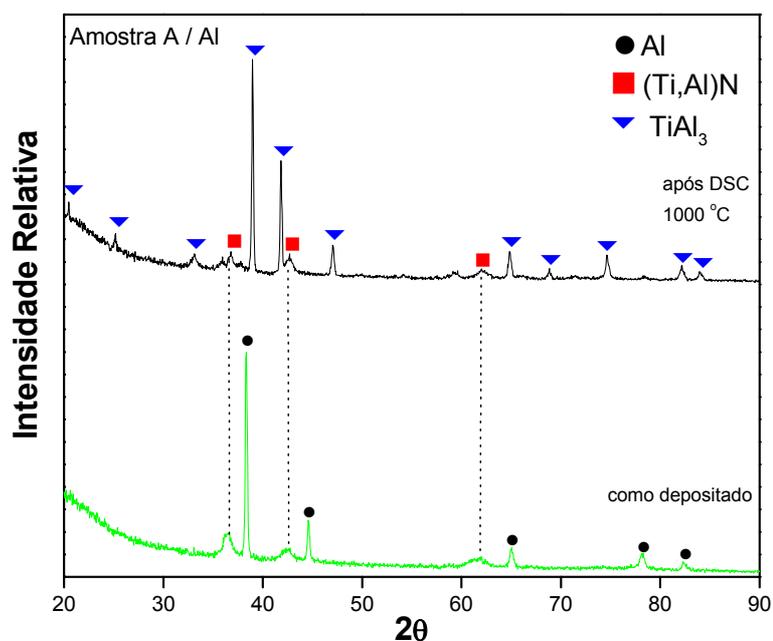


Figura 4.27 Análise de XRD da amostra (Ti,Al)N (A)/Al, mostrando as análises da amostra como foi depositada e após 1000°C.

As análises mostraram que não houve interação do alumínio com o (Ti,Al)N durante a deposição. Os picos do (Ti,Al)N que aparecem são os típicos da estrutura cristalina do TiN, o que é válido, pois a concentração do titânio nesta amostra é maior do que a do alumínio.

Após 1000°C, aparentemente houve o desaparecimento dos picos do alumínio, com os picos do (Ti,Al)N permanecendo nas mesmas posições. Houve o surgimento de novos picos, que foram identificados como TiAl_3 , da mesma forma que apareceram na amostra TiN/Al. Isto mostra que, pelo menos neste tipo de caracterização, o comportamento do (Ti,Al)N com maior quantidade de titânio é semelhante os TiN, mesmo com a substituição parcial dos átomos de titânio por alumínio.

4.15.5. (Ti,Al)N/Al (amostra C)

O análise de DSC da amostra C, com uma razão Ti/Al de 50/50, com o alumínio é mostrada na Figura 4.28.

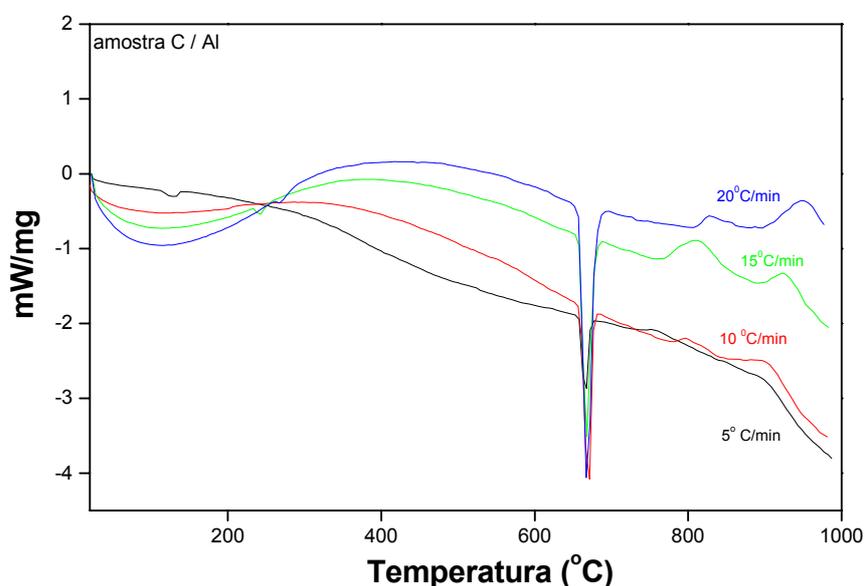


Figura 4.28 Análise por DSC da amostra (Ti,Al)N (C)/Al com quatro diferentes taxas de aquecimento.

Nesta análise, verifica-se o pico da fusão do alumínio em 660°C, porém o grande pico exotérmico da amostra A não apareceu nesta análise, ao invés disso, surgiram dois

pequenos picos exotérmicos acima de 800° C, sendo mais nítidos nas análises em 15 e 20°C/min.

Como estes picos estão muito próximos um do outro, não foi possível a análise de XRD da primeira reação, sendo então feito a análise como depositado e após 1000°C. Estas análises são mostradas na Figura 4.29.

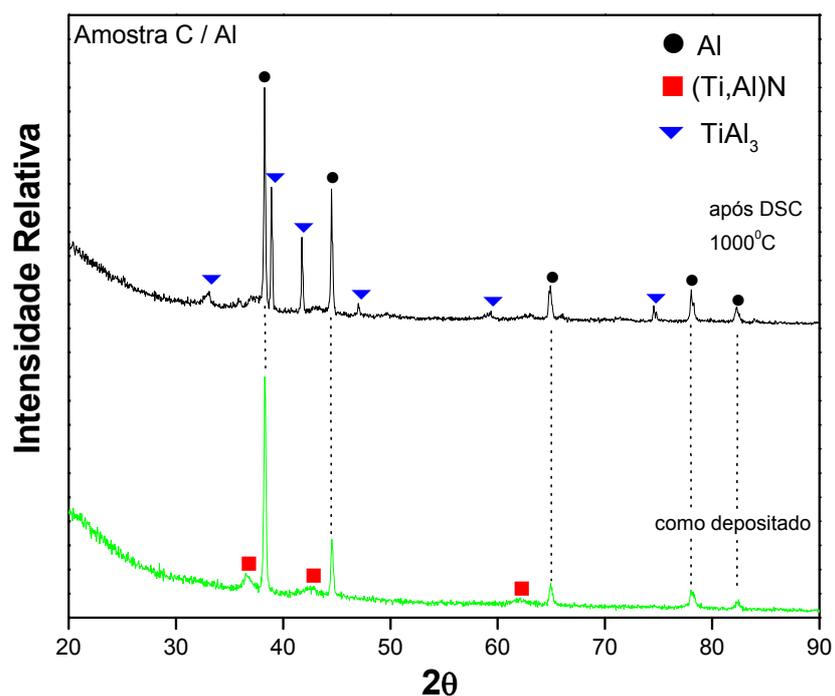


Figura 4.29 Análise de XRD da amostra (Ti,Al)N (C)/Al, mostrando as análises da amostra como foi depositada e após 1000°C.

Nesta análise, da mesma forma que na amostra A, não houve interação do (Ti,Al)N com o alumínio durante a deposição. Após 1000°C, os picos de alumínio permaneceram, porém houve o surgimento da fase TiAl₃.

Esta análise mostrou que houve uma menor interação da amostra com o alumínio em comparação com a amostra A, pois os picos do intermetálico TiAl₃ aparecem em menor proporção nesta amostra C.

4.15.6. (Ti,Al)N/Al (amostra E)

A análise de DSC da amostra E (Ti/Al=30/70) com o alumínio é mostrada na Figura 4.30. Esta análise mostrou o aparecimento somente do pico endotérmico da fusão do alumínio, sem apresentar nenhum pico exotérmico.

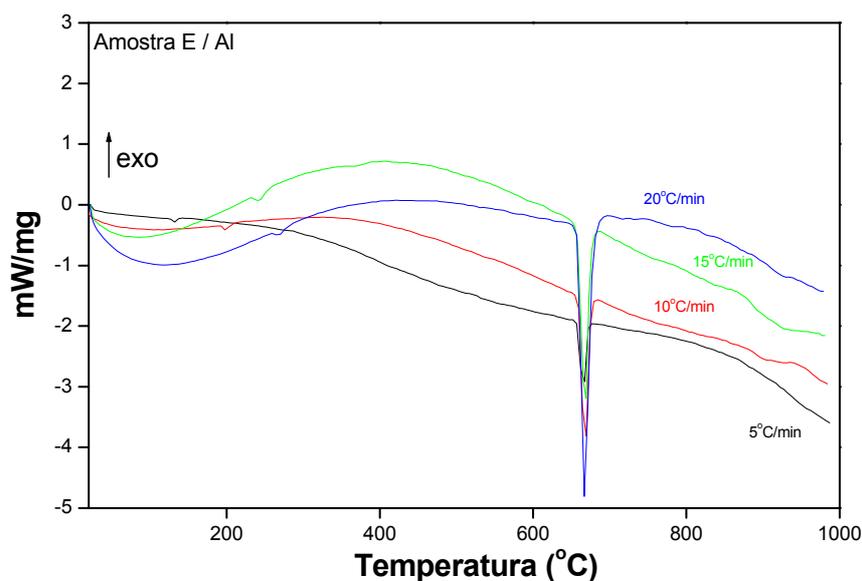


Figura 4.30 Análise por DSC da amostra (Ti,Al)N (E)/Al com quatro diferentes taxas de aquecimento.

A análise de XRD nas amostras como depositadas e após 1000°C é mostrada na Figura 4.31. Na análise como depositada, os picos do (Ti,Al)N não são os mesmos das amostras A e C, isto porque houve uma mudança de fase do TiN (cúbica) para o AlN (hexagonal). O responsável por este fenômeno foi a grande quantidade de alumínio utilizada nesta amostra, pois, como foi dito anteriormente neste trabalho, acima de 55% de alumínio presente no filme, o (Ti,Al)N muda da fase cúbica para a hexagonal.

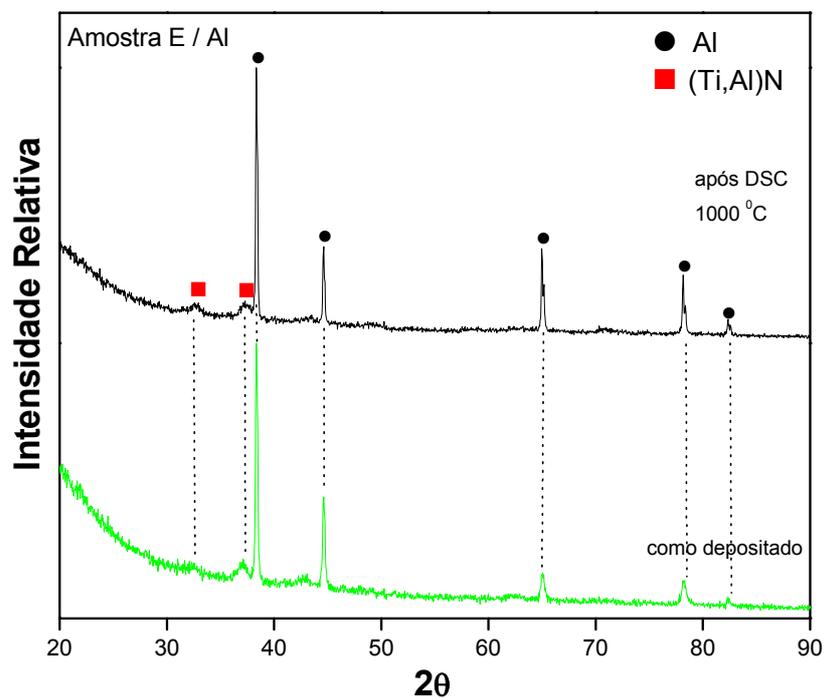


Figura 4.31 Análise de XRD da amostra (Ti,Al)N (C)/Al, mostrando as análises da amostra como foi depositada e após 1000° C.

Os picos de (Ti,Al)N e alumínio não se alteraram nas amostras como depositadas e após 1000°C, mostrando que não aparentemente não houve formação de intermetálicos nesta amostra.

5.0 CONCLUSÕES

No estudo dos revestimentos de (Ti,Al)N e suas multicamadas chegou-se as seguintes conclusões:

- Com algumas adaptações, o equipamento *magnetron sputtering* da CSM foi apto a depositar diferentes filmes finos de (Ti,Al)N com propriedades distintas, variando somente a razão Ti/Al.
- Todos os revestimentos monolíticos depositados tiveram durezas de acordo com as descritas na literatura, sendo a amostras de (Ti,Al)N com mais titânio a que apresentou o valor mais elevado de dureza.
- É possível formar multicamadas $(Ti_{1-x}Al_x)N/(Ti_{1-y}Al_y)N$, (Ti,Al)N/TiN e (Ti,Al)N/AlN utilizando um equipamento de *magnetron sputtering*, desde que se tenha o controle adequado dos principais parâmetros de deposição.
- Todas as multicamadas apresentaram altos valores de dureza e de módulo de elasticidade, sendo que as multicamadas com menor período tiveram os maiores valores, com grande aumento de dureza em relação aos filmes monolíticos.
- As amostras A/E3/ A/E5 e A/C3 foram as que tiveram os maiores valores de dureza e módulo de elasticidade, sendo classificadas como super-redes.
- Em praticamente todas as amostras foi possível verificar a presença das estruturas cristalinas das camadas individuais utilizando a técnica de XRD, o que foi um prenúncio que as camadas individuais continuavam existindo, não havendo interdifusão entre as camadas.
- As análises de EDS mostraram que, aparentemente, não houve um envenenamento dos alvos, pois a razão Ti/Al se manteve constante em todas as amostras.
- Mesmo se tratando de camadas compostas pelos mesmos materiais, variando-se somente a razão Ti/Al, as técnicas de XRD de baixo ângulo e GDOS mostraram que houve a formação de multicamadas $(Ti_{1-x}Al_x)N/(Ti_{1-y}Al_y)N$, até mesmo nas amostras compostas pelas monocamadas mais finas.

- Foram depositadas com grande precisão multicamadas de diferentes espessuras, de três a vinte nanômetros, mostrando que o procedimento experimental escolhido foi correto.

Para o estudo do H13, TiN, CrN e (Ti,Al)N como material a ser utilizado como camada de trabalho, pode-se concluir que:

- O uso conjunto das técnicas Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) e Difração de raios X (XRD) permitiu detectar as reações exo e endotérmicas entre filmes finos do aço H13, nitreto de titânio, nitreto de cromo e dos três diferentes nitretos de titânio e alumínio com o alumínio.
- Esta nova análise teve êxito em determinar a temperatura que ocorre uma reação, teve sensibilidade para diferenciar as reações dos diferentes materiais com o alumínio e precisão para provar quais e onde intermetálicos são formados durante o aquecimento.
- As amostras de H13 e TiN apresentaram reações exotérmicas abaixo do ponto de fusão do alumínio (660°C). Já as amostras de CrN e (Ti,Al)N (amostras A e C) mostraram picos exotérmicos acima de 700°C. A amostra (Ti,Al)N com mais alumínio (amostra E) não revelou a presença de picos exotérmicos.
- Dentre todos os materiais testados, o (Ti,Al)N com mais alumínio (amostra E) se mostrou o mais inerte dos materiais em relação ao alumínio, sendo o mais indicado, por este teste, a ser utilizado em aplicações em que o material esteja exposto ao alumínio a altas temperaturas. Já a amostra de aço H13 se mostrou o mais suscetível a formar intermetálicos, o que neste estudo não é desejável.
- Esta nova técnica de análise se mostrou uma ferramenta útil e complementar a outras técnicas para avaliar futuros revestimentos protetores a serem utilizados em ferramentas de injeção de alumínio.

Como conclusão final deste trabalho, foi verificado que a multicamada mais apta para uso como camada intermediária é a amostra A/E3, que mostrou possuir as melhores propriedades dentre todas as amostras analisadas.

Na análise da camada de trabalho, verificou-se que a amostra E mostrou-se a mais inerte entre todas estudadas, porém esta também apresentou o valor mais baixo de dureza dentre os filmes de (Ti,Al)N analisados.

Testes práticos serão necessários para descobrir o melhor conjunto camada intermediária-camada de trabalho. Entretanto, com base somente dos dados obtidos neste trabalho, a multicamada mais indicada para uso de injeção de alumínio é a amostra A/E3, sendo a camada E utilizada como camada mais externa.

6.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDERSEN, K. N. et al. **Deposition, microstructure and mechanical and tribological properties of magnetron sputtered TiN/TiAlN multilayers.** Surface and Coatings Technology, v.123, p.219-226, 2000.

ANDREW, W. **Handbook of refractory carbides and nitrides.** Publishing/Noyes. 340p. 1996.

ASM Handbook, Volume 3, Alloy Phase Diagrams Section.

AUCIELLO, O.; ENGERMANN, J. **Multicomponent and Multilayered Thin Films for Advanced Microtechnologies: Techniques, Fundamentals and Devices.** Germany: Klumer Academic Publishers, 633p, 1992.

BATISTA, J. C. A. et al. **Impact testing of duplex and non-duplex (Ti,Al)N and CrN PVD coatings.** Surface and Coatings Technology, v.163-164, p.353-361, 2003.

BELL, T. et al. **Realising the potential of duplex surface engineering.** Tribology International, v. 31, p. 127-137, 1998.

BERTRAND, G. et al. **A study of the corrosion behaviour and protective quality of sputtered chromium nitride coatings.** Surface and Coatings Technology, v.126, p.199-209, 2000.

BROOKS, C. R. **Principles of the Heat Treatment of Plain carbon and low alloy steel** – ASM International, 1996.

BRUNDLE, C.R. et al. **Encyclopedia of Materials Characterization.** USA: Butterworth-Heinemann, 749p, 1992.

BUDILOV, V. **Intermetallic products formed by joint cold cathode vacuum arc sputtering of titanium and aluminum.** Materials and science Engineering A, A. 375-377, p. 656-660, 2004.

BUJAK, J. et al. **Influence of the nitrogen pressure on the structure and properties of (Ti,Al)N coatings deposited by cathodic vacuum arc PVD process.** Surface and Coatings Technology, v. 180-181, p. 156-157, 2004.

BUNSHAD, R.F. **Deposition Technologies for Films and Coatings.** USA: Noyes Publications, 582p, 1982.

BUNSHAD, R.F. **Handbook of Hard Coatings.** USA: Noyes Publications, 550p, 2001.

CAI, X., BANGERT, H. **Hardness measurements of thin films – determining the critical ratio of depth to thickness using FEM.** Thin solid films, Austria, v.264, p.59-71, 1995.

CALLISTER, W.D., **Materials Science and Engineering: An introduction,** USA, John Wiley & Sons, 1996, 852p.

CARVALHO, N. **Characterization of TiN and TiN/(Ti,Al)N multilayers. Low friction and wear resistant coatings microstructure and mechanical properties,** Online Resourc, Groningen University Press, 153 p, 2001.

CARVALHO, N. J. M. et al. **Stress analysis and microstructure of PVD monolayer TiN and multiplayer TiN/(Ti,Al)N coatings.** Thin Solid Films, v.429, p.179-189, 2003.

CARVALHO, N. J. M. **Characterization of TiN and TiN/(Ti,Al)N multilayers. Low friction and wear resistant coatings.** Online Resourc/Online: microstructure and mechanical properties Groningen University Press, 2001, <http://www.ub.rug.nl/eldoc/dis/science/n.j.m.carvalho/c5.pdf>

CEKADA, m. et al. **Comparison of structural and chemical properties of Cr-based hard coatings.** Surface and Coatings Technology, v. 151-152, p. 31-35, 2002.

CHAKRABARTI, K. et al. **Effects of nitrogen flow rates on the growth morphology of TiAlN films prepared by an rf-reactive sputtering technique.** Thin Solid Films. v.406, p.159-163, 2002.

CHU, M.S., Wu, S.K., Improvement in the oxidation resistance of α -TiAl₃ by sputtering Al film and subsequent interdiffusion treatment. Surface and Coatings Technology, v.179, p.257-264, 2004.

COOKE, K.E. **Multilayer nitride coatings by closed field unbalanced magnetron sputter ion plating.** Surface and Coatings Technology. v.162, p.276-287, 2003.

CULLITY, B. D. **Elements of X-Ray Diffraction**. EUA, Addison-Wesley Publishing Company, 1959.

DINGREMONT, N. et al. **Application of duplex coatings for metal injection moulding**. Surface and Coatings Technology. v.72, p.157-162, 1995.

DURAND-DROUHIN, O. et al. **Mechanical properties and failure modes of TiAl(Si)N single and multilayer thin films**. Surface and Coatings Technology. v.163-164, p.260-266, 2003.

FROEHLICH, A. R. **Tratamento Superficial DUPLEX com TiN e CrN de Aços Ferramenta da Classe AISI H13 Para Matrizes de Injeção de Ligas de Alumínio**. Porto Alegre, 2003, 165p, Tese de doutorado em Engenharia, PPGEM, UFRGS.

HAN, Q., VISWANATHAN S. **Analysis of the mechanism of die soldering in aluminum die casting**", Metallurgical and Materials Transactions A, vol. 34A, p.139-146, 2003.

HOLLAND, L. **Vacuum Deposition of Thin Films**. 2.ed. London: Chapman. 1985.

HOLBERG, K. et al. Tribology of thin coatings. Ceramics International, v. 26, p. 787-795, 2000.

HSIEH, J. et al. **Deposition and characterization of TiAlN and multi-layered TiN/TiAlN coatings using unbalanced magnetron sputtering**, Surface and Coatings Technology. v.108-109, p.132-137, 1998.

HUANG, Z. P. et al. **Friction behaviour of TiN, CrN and (TiAl)N coatings**. Wear, v.173, p.13-20, 1994.

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

IKEDA, T.; SATOH, H. **Phase formation and characterization of hard coatings in the Ti-Al-N system prepared by the cathodic arc ion plating method**. Thin Solid Films. v.195, p.99-110, 1991.

ION BOND. <http://www.multi-arc.com>

JINDAL, P. C., QUINTO, D. T. **Load dependence of microhardness of hard coatings**. Surface and Coatings Technology, v.36, p.683-694, 1988.

KERKHOFS, M. et al. **The performance of (Ti,Al)N-coated flowdrills**. Surface and Coatings Technology. v.68-69, p.741-746, 1994.

KLIMEK, K.S. et al. Duplex process applied for die-casting and forging tools. Surface and Coatings Technology. v.174-175, p.677-680, 2003.

KWIETNIEWSKI, C. E. F. **A utilização do níquel para melhora do comportamento tribológicos de ligas de titânio**. Porto Alegre, 2000, 153p, Tese de doutorado em Engenharia, PPGEM, UFRGS.

LEE, D. et al. **The structure and mechanical properties of multilayer TiN(Ti_{0.5}Al_{0.5})N coatings deposited by plasma enhanced chemical vapor deposition**. Surface and coatings technology, v.169-170, p.433-437, 2003.

LEWIS, D. B. et al. **Interrelationship between atomic species, bias voltage, texture and microstructure of nano-scale multilayers**. Surface and Coatings Technology, paper in press, 2004.

LIN, K. et al. **The deposition and wear proprieties of cathodic arc plasma deposition TiAlN deposits**. Materials Chemistry and Physics, v.46, p.77-83, 1996.

MAN, B. Y. et al. **Microstructure, oxidation and H₂ -permeation resistance of TiAlN films deposited by DC magnetron sputtering technique**. Surface and Coatings Technology, paper in press, 2004.

MANAILA, R. et al. **Multilayer TiAlN coatings with composition gradient**. Surface and Coatings Technology, v.151-152, p.21-25, 2002.

MATTHEWS, A., LEYLAND, A. **Hybrid techniques in surface engineering**. Surface and Coatings Technology. v.71, p.88-92, 1995.

MATTOX, D. **Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing**. Estados Unidos, Noyes Publications, 1998.

Metals Handbook, 8, Aufl. American Society for Metals.

MILMAN, Y.V. et al. **Mechanical Behaviour of Al₃Ti intermetallic and L₁ phases on its basis**. Intermetallics, v. 9, p.839-845, 2001.

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

MUSIL, J., HRUBY, H. **Superhard nanocomposite TiAlN films prepared by magnetron sputtering**, Thin Solid Films, v.365, p.104-109, 2000.

NAVINSEK, B. et al. **Industrial applications of CrN (PVD) coatings, deposited at high and low temperatures**. Surface and Coatings Technology, vol.97, p.182-191, 1997.

NAVINSEK, B. et al. Improvement of hot-working processes with PVD coatings and duplex treatments. Surface and Coatings Technology, vol.142-144, p.1148-1154, 2001.

NORDIN, M.; LARSSON, M. **Deposition and characterisation of multilayered PVD TiN/CrN coatings on cemented carbide**. Surface and Coatings Technology, v.116-119, p.108-115, 1999.

OHNUMA, H. et al. **Effects of aluminum concentration on friction and wear properties of titanium aluminum nitride films**. Surface and Coatings Technology, v.177-178, p.623-626, 2003.

OHRING, M. **The Materials Science of Thin Films**. USA: Academic Press.

OLIVEIRA, I.C et al. **High textured AlN thin films grown by RF magnetron sputtering; composition, structure, morphology and hardness**. Vacuum, v.75, p.331-338, 2004.

PALDEY, S., DEEVI, S.C., **Single layer and multilayer wear resistant coatings of (Ti,Al)N: a review**, Materials Science and Engineering A, v.A342, p.58-79. 2003.

PALDEY, S.; DEEVI, S.C. **Properties of single layer and gradient (Ti,Al)N coatings**, Materials Science and Engineering A. v.361, p.1-8, 2003.

PALMER, J.; VAN STAPPEN, M. **Deposition of (Ti,Al)N coatings by means of electron beam ion plating with evaporation of Ti and Al from two separate crucibles**. Surface and coatings Technology, v.76-77, p.363-366, 1995.

PANJAN, P. et al. **Oxidation behaviour of TiAlN coatings sputtered at low temperature**. Vacuum, v.53, p.127-131, 1999.

PANJAN, P. et al. **PVD CrN coating for protection of extrusion dies**. Vacuum, v.61, p.241-244. 2001.

PANJAN, P. et al. **Improvement of hot forging tools with duplex treatment**. Surface and coatings Technology, v.151-152, p.505-509, 2002.

PANJAN, P.; et al. **A new experimental method for studying the cracking behaviour of PVD multilayer coatings.** Surface and coatings Technology, v.174-175, p.55-62, 2003.

RAFAJA, D. et al. **X-ray diffraction on nanocrystalline $Ti_{1-x}Al_xN$ thin films.** Journal of Alloys and Compounds, v.378, p.107-111, 2004.

RAUCH, J. Y. et al. **Structure and composition of $Ti_xAl_{1-x}N$ thin films sputter deposited using a composite metallic target.** Surface and Coatings Technology, v.157, p.138-145, 2002.

RAVEH, A. et al. **Graded Al–AlN, TiN, and TiAlN multilayers deposited by radio-frequency reactive magnetron sputtering.** Surface and Coatings Technology, v.114, p.269-277, 1999.

ROCHA, A. **Influência do estado superficial prévio na nitretação a plasma do aço AISI M2.** Porto Alegre, 2000, 182p, Tese de doutorado em Engenharia, PPGEM, UFRGS.

SALAS, O. et al. **The Development of a Surface Engineered Coating System for Aluminum Pressure Die Casting Dies: Wettability and Tribological Properties of the “Working” Layer.** Transactions of the North American Association (NADCA), 21st International Die Casting Congress and Exposition. 2002.

SCHUEGRAF, K.K. **Handbook of thin-film deposition processes and techniques.** USA: Noyes Publications, 413p, 1988.

SETOYAMA, M. et al. Formation of cubic-ALJIN in TiN/AlN superlattice. Surface and Coatings Technology. v.86-87, p.225-230, 1996.

SHACKELFORD, J.F. **Introduction to Materials Science for Engineers, USA,** Prentice Hall, 670p, 1996.

SHANKAR, S., APELIAN D. **Die soldering: Mechanism of the interface reaction between molten aluminum alloy and tool steel.** Metallurgical and Materials Transactions B, vol.33B, p.465-476, 2002.

SHANKAR, S., APELIAN D. **Soldering tendencies of alternate non-ferrous die materials,** Transactions of the North American Association (NADCA) Congress and Exposition. 2000.

SHEW, B. et al. **Effects of r.f. bias and nitrogen flow rates on the reactive sputtering of TiAlN films.** Thin Solid Films, v.293, p.212-219, 1997.

SHIVPURI, R., RAPP, R. A. **Effects of Molten Aluminum on H13 dies and coatings.** Journal of Materials Engineering and Performance, v.4. p. 175-181, 1995.

SHUGAR, G. et al. **The Chemist's Ready Reference Handbook.** McGraw-Hill Companies, 1989.

SHUM, P.W. et al, **XPS, AFM and nanoindentation studies of $Ti_{1-x}Al_xN$ films synthesized by reactive unbalanced magnetron sputtering.** Materials Science and Engineering, v.B100, p.204-213, 2003.

SHUM, P.W. et al. **Structural and mechanical properties of titanium-aluminum-nitride films deposited by reactive close-field unbalanced magnetron sputtering.** Surface and Coatings Technology. v.185, p.245-253, 2004.

STUART, R.V. **Vacuum Technology, Thin Films, and Sputtering: An Introduction.** London: Academic Press, 151p, 1983.

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,** Tese de mestrado, PPGEM, 119p, 2000.

VAN VLACK, L.H., **Princípios de Ciência e Tecnologia dos Materiais,** Rio de Janeiro, Editora Campus, 567p, 1994.

VEPREK, S., REIPRICH, S. **A concept for the design of novel superhard coatings.** Thin Solid Films, v.268, p.64-71, 1995.

VISWANATHAN, S. et al. **High density Infrared coatings for soldering resistance,** Transactions of the North American Association (NADCA), 21st International Die Casting Congress and Exposition, T02-43, 2002.

VOSSSEN, J.L., KERN, W. **Thin Film Processes II.** USA: Academic Press, 866p, 1991.

VOSSSEN, J.L., KERN, W. **Thin Film Processes.** USA: Academic Press, 564p, 1978.

WACHTMAN, J.B. **Characterization of Materials.** USA: Manning Publications Co, 480p, 1993.

WAHLSTRÖM, U et al. **Crystal growth and microstructure of polycrystalline $Ti_{1-x}Al_xN$ alloy films deposited by ultra-high-vacuum dual-target magnetron sputtering.** Thin Solid Films, v.235, p.62-70, 1993.

WEBER, F.R.; **Cathodic arc evaporation of (Ti,Al)N coatings and (Ti,Al)N/TiN multilayer-coatings—correlation between lifetime of coated cutting tools, structural and mechanical film properties.** Surface and coatings Technology, v.177-178, .227-232, 2004.

WEI, C. et al. **Tribological characteristics of titanium nitride and titanium carbonitride multilayer films Part I. The effect of coating sequence on material and mechanical properties.** Thin Solid Films, v.381, p.94-103, 2001.

WEISS, Z., MARSHALL, K. **Elemental depth profiling of coated and surface-modified materials by GD-OES: hard coatings on cutting tools.** Thin Solid Film, v. 308-309, p. 382-388, 1997.

WUHRER, R. et al. **Study on d.c. magnetron sputter deposition of titanium aluminum nitride thin films: effect of aluminum content on coatings.** Thin Solid Films, v.290-291, p.339-342,1996.

YASHAR, P.C.; SPROUL, W.D. **Nanometer scale multilayered hard coatings.** Vacuum, v.55, p.179-190, 1999.

ZHOU, M. et al. **Phase transition and properties of Ti-Al-N thin films prepared by r.f.-plasma assisted magnetron sputtering.** Thin Solid Films, v.39, p.203-208, 1999.

ZLATANOVIC, M.; STOSIC, P. **Comparative tests of TiN and (Ti_{0.5}Al_{0.5})N coated hobs in gear cutting operations.** Vacuum, v.39, p.557-562, 1989.

ZLATANOVIC, M. et al. **Influence of plasma nitriding on wear performance of TiN coating.** Surface and coatings Technology, v.64, p.173-181, 1994.