



UDESC

UNIVERSIDADE DO ESTADO DE SANTA CATARINA – UDESC

CENTRO DE CIÊNCIAS TECNOLÓGICAS – CCT

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS – PGCEM**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO
DE FILMES DE AÇO INOXIDÁVEL 316
OBTIDOS POR PULVERIZAÇÃO CATÓDICA**

MARCUS VINICIUS FLORÊNCIO SCHROEDER

JOINVILLE, 2017

MARCUS VINICIUS FLORÊNCIO SCHROEDER

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE AÇO INOXIDÁVEL 316
OBTIDOS POR PULVERIZAÇÃO CATÓDICA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Professor Orientador: Prof. Dr. Abel
André Cândido Recco.

JOINVILLE, 2017

Em memória de meu falecido pai, Wilson Schroeder e com dedicação especial a minha mãe, Edenir Florêncio.

AGRADECIMENTOS

Ao meu pai, que infelizmente não está mais entre nós, por todas as lições que aprendi mesmo sem a sua presença e sabendo da sua influência nas mesmas;

A minha mãe por estar sempre do meu lado, até mesmo nos piores momentos, e me dar todo apoio e carinho necessário para seguir em frente;

A minhas irmãs Giselle, por todas as risadas e companheirismo, e Monique por me dar de presente três sobrinhos maravilhosos;

Ao Prof. Dr. Abel que foi meu orientador e nesta fase do mestrado agiu como um verdadeiro amigo, me prestando auxílio, apoio e incentivo;

Aos meus companheiros de laboratório, em especial Deivison e Shenian;

A todas as pessoas que, de alguma maneira, me auxiliaram para chegar até aqui;

E meus animais de estimação que mesmo nos dias mais tristes, difíceis e pesados estavam lá para me fazer companhia.

RESUMO

SCHROEDER M. V. F. **OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE AÇO INOXIDÁVEL 316 OBTIDOS POR PULVERIZAÇÃO CATÓDICA.** 2017. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC), Joinville, 2017.

Aços inoxidáveis têm sido grande alvo de pesquisas devido ao fato que é possível modificar suas propriedades e as fases alterando sua composição química. No caso de filmes finos depositados pela técnica de pulverização catódica assistida por campo magnético desbalanceado (do inglês *Magnetron Sputtering*) (MS) é possível ter um controle ainda maior nas propriedades do revestimento, mudando apenas alguns parâmetros durante o processo de recobrimento, como, por exemplo, densidade de potência aplicada ao catodo, tipo de fonte de tensão (contínua ou pulsada), atmosfera de trabalho (inerte ou reativa) e temperatura de deposição. Por este fato a gama de aplicações de revestimentos deste tipo se tornam maiores, atingindo áreas que vão desde revestimentos decorativos com resistência a corrosão, ferramentas de corte e revestimentos em tanques de armazenamento na indústria alimentícia. Sendo assim, este trabalho visa estudar a influência dos parâmetros de deposição (densidade de potência aplicada ao catodo, porcentagem de nitrogênio na atmosfera de trabalho e frequência de pulso) durante o crescimento de filmes finos de aço inoxidável 316 depositados em substratos de aço carbono 1045, vidro e Silício. As caracterizações por difração de raios-X apresentam resultados que comprovam que a densidade de potência altera as fases e topografia do revestimento, que neste caso foi puramente ferrítico com o início do crescimento da fase austenita para altas densidades de potência, tendo como consequência um pequeno aumento de 8.6 ± 0.4 GPa para $10.1 \pm 0,6$ GPa nos valores de dureza obtidos via indentação instrumentada. Topograficamente foi observado uma queda no valor da rugosidade para valores maiores de densidade de potência. A variação do N₂ na atmosfera de deposição apresentou diferentes porcentagens entre a fase ferrita e austenita no filme fino. Maiores valores de N₂ apresentam uma fração maior de austenita no revestimento, caracterizando uma queda de aproximadamente 3,0 GPa nos valores de dureza e de 30,0 GPa no módulo de Young. A inserção do gás reativo altera a cinética da descarga luminescente e o fluxo de íons na superfície do substrato, o que contribui para o

decréscimo na rugosidade superficial. Para a frequência de pulso foram observadas diferenças drásticas na fração de fases formadas. Além disso, os resultados de difração de raios-x apresentam a formação da fase, σ , que é um composto intermetálico da classe de Frank-Kasper, com estrutura atômica tetraédrica, principalmente para frequências de 150 kHz. A frequência de pulso tem grande influência na energia das partículas adsorvidas, estabilizando a fase austenítica que tem sua fração máxima em 150 kHz, com precipitações de fase sigma. Este aumento na fração de austenita caracterizou uma queda de aproximadamente 3,0 GPa na dureza do revestimento. Não foram observadas diferenças significativas na composição química dos filmes finos, médios por fluorescência de raios-X.

Palavras-chave: pulverização catódica, filmes finos, aço inoxidável.

ABSTRACT

SCHROEDER M. V. F. **OBTAINING AND CHARACTERIZING 316 STAINLESS STEEL THIN FILMS OBTAINED BY TRIODE MAGNETRON SPUTTERING**. 2017. Dissertation (Masters in Materials Science and Engineering) - University of the State of Santa Catarina (UDESC), Joinville, 2017.

Stainless steel has been researched due to the fact that is possible to modify some material properties and phases just changing their chemical composition. For thin films obtained by magnetron sputtering is possible to have a bigger control of the final product, without modifications in the chemical composition, just changing some parameters in the coating process, i.e., power density, type of voltage (DC or pulsed), work atmosphere (reactive or non-reactive), deposition temperature and others. The applications of these type of coatings are widely used in decorative coatings with corrosion resistance, cutting tools, raising work-life and hardness, up until coatings in storage reservoir in food industries. This work aims to study the influence of parameters during coating growth (power density, nitrogen percentage on work atmosphere and pulse frequency) of SS 316 over AISI 1045 steel. X-ray diffraction results shows that the power density changes the microstructure and topography, in this case fully ferritic with growth start of austenitic phase, with increase of 8.6 ± 0.4 GPa to 10.1 ± 0.6 GPa of hardness obtained by instrumented indentation. Increasing power density decrease the roughness of thin film surface. The variation of N₂ in the work atmosphere shows different fractions of ferrite and austenite. Higher N₂ percentage are related to a raise in the fraction of austenite. The consequence is a decrease of 3,0 GPa on hardness and 30,0 GPa on Young Modulus. Insertion of reactive gas changes the plasma kinetics and the ion flux on substrate decreasing the superficial roughness. The pulse frequency shows a lot of changes on formed phases. The results of X-ray diffraction reveal a new phase, called σ , that is a intermetallic compound of Frank-Kasper's class with tetraedric structure, mainly for 150 kHz. The pulse frequency has a lot of influence on adsorbed particles energy, making the ferrite phase grow on austenitic matrix, that has a maximum fraction on 150 kHz, with sigma precipitates. This increase on austenite fraction characterized a decrease of 3,0 GPa on hardness. No changes have been observed in chemical composition, analyzed by X-ray fluorescence.

Keywords: magnetron sputtering, thin films, stainless steel.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fenômenos que ocorrem durante o bombardeamento de íons com o catodo.	6
Figura 2 - Processo de sputtering.	9
Figura 3 - Trajetória do elétron que sofre influência de um campo magnético.	10
Figura 4 - Trajetória do elétron sob influência de um campo magnético B sendo defletida por um campo elétrico E.	11
Figura 5 - Configurações de campo magnético em magnetron planar.	12
Figura 6 – Típica curva de histerese em deposição reativa.	15
Figura 7 - Variação de N ₂ nos revestimentos de aço inoxidável AISI 316 x Fluxo de N ₂	16
Figura 8 – Representação do crescimento de clusters durante a deposição de filmes finos.	17
Figura 9 - Variação da energia livre de Gibbs em função de núcleos instáveis ($r^* < r$) ou estáveis ($r > r^*$).	18
Figura 10 - Modelo de zonas estruturais de Movchan e Demchichin.	20
Figura 11 - Modelo de zonas estruturais de Thornton para sputtering.	20
Figura 12: Modelo de zonas estruturais revisado.	22
Figura 13 – Regiões de formação da fase ferrita, austenita ou multi-fase para diferentes concentrações de Mn, (a) 2-5%, (b) 5-10% e (c) 10-17%.	26
Figura 14 – Representação esquemática do aparato experimental utilizado.	28
Figura 15 – Exemplo de imagem da seção transversal da fratura do filme fino, obtida com a técnica de MEV, com os três valores de espessura	31
Figura 16 – Método utilizado para medir a espessura dos revestimentos a partir da microscopia confocal. (a) Imagem da superfície evidenciando filme e substrato (b) linha do perfil para obter o valor.	32
Figura 17 – Exemplo de curva de carga x profundidade de penetração obtida no ensaio de nanoindentação instrumentada.	33
Figura 18 – Resultado de difração de raios-x das amostras 1 a 4 obtidas variando a densidade de potência.	37

Figura 19 – Distribuição de energia calculada para vários valores de L/λ . As porcentagens à direita são referentes a proporção de íons que não sofrem nenhuma colisão.	38
Figura 20 – Método utilizado para medir espessura dos revestimentos das amostras (a) 1 (b) 2 (c) 3 e (d) 4.	39
Figura 21–Taxa de deposição obtida para as amostras 1 à 4 com diferentes densidades de potência. Em vermelho a aproximação linear.	41
Figura 22–Topografia dos filmes depositados sobre aço carbono AISI 1045 das amostras (a) 1, (b) 2, (c) 3 e (d) 4.	42
Figura 23– Média e valor quadrático médio da rugosidade das amostras 1 a 4.	43
Fonte: Próprio autor, 2016.	43
Figura 24 – Resultados de difração de raios-x das amostras 4 a 7 com diferentes concentrações de N_2 na atmosfera de deposição	45
Figura 25 – Método utilizado para medir a espessura das amostras (a) 5 e (b) 6.	46
Figura 26 – Resultado de EDS para medir a espessura da amostra 7.	47
Figura 27: Taxas de deposição das amostras 4 a 7 em função do teor de N_2 na atmosfera de deposição.	48
Figura 28 – Rugosidade das amostras (a) 4, (b) 5, (c) 6 e (d) 7.	50
Figura 29 – Média e valor quadrático médio da rugosidade das amostras 4 a 7 depositadas com diferentes concentrações de N_2	51
Figura 30 – Imagens de MEV utilizadas para a obtenção da espessura dos revestimentos nas amostras (a) 8, (b) 9, (c) 10, (d) 11 e (e) 12.	53
Figura 31 – Resultados de difração de raios-x das amostras 8 a 12 em escala logarítmica.	57
Figura 32: Taxa de deposição das amostras 8 a 12.	58
Figura 33 – Imagens da superfície dos revestimentos das amostras (a) 8, (b) 9, (c) 10, (d) 11 e (e) 12 obtida via AFM.	60
Figura 34 – Média e valor quadrático médio da rugosidade das amostras 4 a 7.	61
Figura 35 – Microscopia óptica para os 3 tipos de ensaios: (a) Amostra 2, (b) Amostra 7 e (c) amostra 8, em 400x.	64

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Rendimento de Pulverização de elementos em 500 eV.	8
Tabela 2: Caracterizações e substratos utilizados.....	27
Tabela 3: Condições e tempo de deposição.....	29
Tabela 4: Composição química do alvo utilizado em porcentagem de peso atômico.....	29
Tabela 5: Espessura das amostras obtidas via MEV e transmitância calculadas a partir da equação de Beer-Lambert.....	39
Tabela 8: Espessura obtida, técnica utilizada para medição e transmitância das amostras 4 a 7.....	47
Tabela 9: Dureza e módulo de Young das amostras 4 a 7.....	48
Tabela 10: Parâmetros utilizados para estimar a fração das fases.	49
Tabela 11: Espessura média e transmitância da camada das amostras 8 a 12.	52
Tabela 12: Dureza e módulo de Young e fração das amostras 8 a 12.	59
Tabela 13: Parâmetros utilizados para estimar a fração das fases.	60
Tabela 14: Resultados de análise química de todas as amostras utilizando a técnica de fluorescência de raios-x.	62
Tabela 15: Correção da composição química das amostras 1 a 12 utilizando a correção dos valores de Mn.	63

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	3
2.1 OBJETIVO GERAL	3
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	3
3 REVISÃO DA LITERATURA.....	4
3.1 DESENVOLVIMENTO HISTÓRICO	4
3.2 PROCESSOS DE DEPOSIÇÃO	5
3.2.1 O processo de Sputtering assistido por plasma	5
3.2.2 Deposição reativa	13
3.3 PROCESSO DE NUCLEAÇÃO E CRESCIMENTO DE FILMES	16
3.4 MODELO DE ZONAS ESTRUTURAIS	19
3.5 PARÂMETROS QUE ALTERAM A MICROESTRUTURA DO REVESTIMENTO	22
3.6 INFLUÊNCIA DOS ELEMENTOS DE LIGA NAS FASES FORMADAS DO AÇO INOXIDÁVEL	25
4 MATERIAIS E MÉTODOS	27
4.1 EQUIPAMENTO UTILIZADO.....	27
4.2 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	27
4.3 PROCEDIMENTOS PARA A DEPOSIÇÃO DOS REVESTIMENTOS	28
4.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	29
4.4.1 Difração de raios-x	29
4.4.2 Microscopia de força atômica	30
4.4.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	30
4.4.4 Microscopia óptica confocal.....	30
4.4.5 Espectroscopia por fluorescência de raios-x (EDS)	31
4.4.6 Nanoindentação instrumentada	31
4.4.7 Transmitância e influência do substrato nas análises de raios-x.....	34
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	36
5.1 EFEITO DA DENSIDADE DE POTÊNCIA	36
5.2 EFEITO DA PORCENTAGEM DE N ₂ NA ATMOSFERA DE DEPOSIÇÃO.	44
5.3 EFEITO DA FREQUÊNCIA DE PULSO DURANTE A DEPOSIÇÃO DOS REVESTIMENTOS.....	52
5.4 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS REVESTIMENTOS.....	62
5.5 FALHAS E ADESÃO DO REVESTIMENTO.....	63

6. CONCLUSÕES	65
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	67
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	69

1 INTRODUÇÃO

A engenharia de superfícies tem como objetivo alterar as propriedades superficiais de um material sem alterar as propriedades de seu volume (DAS, 2016). Atualmente tem sido visada devido a grande gama de aplicações e seus mais diversos métodos que vão desde o processo de difusão até tratamentos que envolvem altos níveis tecnológicos, como por exemplo, um tratamento termoquímico assistido por plasma. Na grande concentração de processos existentes tem-se a deposição de filmes finos que consiste em obter um revestimento na superfície do substrato. Neste ramo podem-se obter estes revestimentos a partir de processos CVD (do inglês *Chemical Vapour Deposition*) ou PVD (do inglês *Physical Vapour Deposition*).

O processo PVD tem várias vantagens em termos de processamento de filmes quando comparado a outros processos de evaporação. É possível produzir um revestimento em temperatura ambiente a partir de um material com alto ponto de fusão. A taxa de deposição é significativamente alta para os processos que utilizam *magnetron* (comparado ao processo de *sputtering* convencional) e a microestrutura é facilmente controlada alterando apenas alguns parâmetros durante o processo de recobrimento do substrato (ERSHOV et al., 1996). Uma maneira de otimizar o processo e as propriedades do revestimento, é utilizar um terceiro eletrodo na região luminescente, que visa modificar a relação entre as variáveis de processo. Esta técnica é chamada de *Triode Magnetron Sputtering* (TMS) (FONTANA, 1997).

A técnica de deposição TMS possibilita a formação de revestimentos condutores, semicondutores e isolantes (Rádio frequência), tendo umas suas particularidades específicas. Os filmes finos condutores têm atraído grande interesse na área de pesquisa devido ao seu potencial em aplicações que exigem dureza, resistência a corrosão, tenacidade, baixa fluência, boas propriedades ópticas, elétricas e magnéticas (FONTANA, 1997).

Dentre os aços inoxidáveis disponíveis, os da classe AISI 316 são utilizados em aplicações que exigem alta resistência à corrosão, como por exemplo, válvulas, tubos, recipientes, equipamentos hospitalares, peças para a indústria química, petrolífera, têxtil, de laticínios, frigorífica e outros. Em alguns ambientes, principalmente aqueles próximos ao mar, o aço inoxidável 316 pode sofrer corrosões por pites, que ocorre quando substâncias corrosivas atravessam a camada passiva

de óxido da superfície, e por frestas, que não seladas corretamente favorecem a corrosão.

Revestimentos de aço inoxidável têm grande importância nessa classificação de material devido a estabilidade de fases, facilidade no processo de deposição e baixo preço de aquisição do alvo e de processo quando comparado a outros materiais (SILVA et al., 1988). Estudos mostram que revestimentos de aços inoxidáveis depositado via pulverização catódica tem resistência a corrosão maior que a do próprio material, tornando-o promissor na engenharia de materiais (NAKAJO, et al, 1998). Existem outras maneiras de alterar a superfície do aço inoxidável e torna-lo com uma resistência a substâncias corrosivas maior. Uma delas é a nitretação a plasma, que exige alta temperatura (acima de 400°) e longos tempos de processo (que podem durar horas ou até dias) (SCHNEIDER, et al, 1995). Sendo assim, a deposição de uma camada da ordem de micrometros é suficiente para aumentar esta resistência e pode ser depositada em temperatura ambiente e em questão de minutos. Além disso, é possível alterar a fase cristalina do material apenas alterando algumas variáveis de deposição como por exemplo, a quantidade de gás reativo na atmosfera de deposição, temperatura, tipo de tensão aplicada (corrente contínua - CC ou pulsada).

Este trabalho tem como objetivo estudar as variáveis de processamento que alteram as fases presentes nos filmes finos de aço inoxidável durante o processo de deposição com a técnica TMS e estudar as propriedades mecânicas das fases austenita, ferrita e da mistura destas duas fases.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Verificar a influência dos parâmetros de deposição (densidade de potência, porcentagem de N_2 na atmosfera de trabalho e frequência de pulso) nas fases formadas, propriedades mecânicas e parâmetros topográficos dos filmes finos de aço inoxidável.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Caracterizar pela técnica de difração de raios-X as fases que constituem o revestimento;

Estudar o efeito que a densidade de potência, porcentagem de N_2 na atmosfera de deposição e frequência de pulso possuem na formação das fases que constituem o revestimento de aço inoxidável 316;

Obter os valores das espessuras utilizando as técnicas de microscopia eletrônica de varredura, microscopia óptica confocal e fluorescência de raios-X e a partir dos dados obtidos estimar a transmitância de cada filme com o intuito de compreender a influência do substrato nos resultados de difração de raios-X;

Estimar a fração das fases existentes nos recobrimentos e correlacionar com as propriedades mecânicas (dureza e módulo de Young);

Verificar como as variáveis de deposição estudadas influenciam no crescimento do filme e, como consequência, alteram a topografia do mesmo;

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 DESENVOLVIMENTO HISTÓRICO

Do século XIX estão datadas as primeiras observações com relação aos fundamentos na produção de filmes finos. Percebeu-se que em uma descarga luminescente a baixa pressão, utilizando ar ou hidrogênio, materiais eram ejetados do eletrodo negativo e depositados sobre as paredes do recipiente ou até mesmo no anodo. GROVE, em 1852, verificou que o catodo, após a aplicação do campo elétrico, tinha um aspecto brilhoso e limpo parecido com uma superfície polida. Em 1857, Michael Faraday produziu filmes finos de ouro como consequência de um experimento realizado para estudar fenômenos elétricos e magnéticos. Alguns comentários de Faraday são a respeito das propriedades ópticas do revestimento adquirido (FARADAY, 1857). Já em meados da década de 20 é que surgem os primeiros estudos aprofundados sobre a formação e fundamentos dos mecanismos de nucleação de filmes finos no Laboratório Cavendish, na Inglaterra (OHRING, 1991). A partir de então houve pouco crescimento no desenvolvimento tecnológico do estudo de propriedades superficiais. Na década de 60 e 70 foi a época onde ocorreu uma grande quantidade de publicações relacionadas ao fundamento teórico da formação de revestimentos por processos de evaporação. Sendo assim começou o desenvolvimento de estudos com relação a microestrutura dos filmes finos que foi fundamental para todo crescimento tecnológico que se tem atualmente.

Até hoje o embasamento teórico de nucleação e coalescência de filmes finos é bastante complexo. Sabe-se que o processo de formação micro estrutural do revestimento leva em conta uma série de variáveis que fez com que diversos cientistas desenvolvessem modelos teóricos que representam a estrutura morfológica durante os mais diversos processos de evaporação. Atualmente estes modelos auxiliam na produção de revestimento em diversas aplicações devido ao fato de que as propriedades mecânicas, elétricas, magnéticas e ópticas estão fortemente relacionadas com seu crescimento durante o processo de deposição selecionado. Sendo assim, é possível encontrar aplicação de filmes finos nas mais diversas áreas que vão desde revestimentos decorativos (WANG et al., 2004; ABREU et al., 2015), filmes finos que aumentam a eficiência de células solares (AYACHI et al., 2016), aumentar a resistência a desgaste e corrosão de ferramentas de corte na indústria

(CHEN et al., 2013), superfícies auto-limpantes (XU et al., 2013) até aplicações em medicina como revestimento nas cavidades de corações artificiais (ALVEZ et al., 2006).

3.2 PROCESSOS DE DEPOSIÇÃO

O processo CVD é baseado em reações químicas que ocorrem a partir da inserção de gases reativos em um reator com pressão controlada. As reações ocorrem em uma superfície aquecida a ser revestida, favorecendo a formação de novos compostos. É possível aumentar a entropia do sistema e favorecer outros tipos de reações químicas utilizando plasma, que é um estado da matéria fora do equilíbrio termodinâmico. Sendo assim, o processo CVD é um processo na qual o substrato é exposto a um ou mais gases precursores voláteis que podem reagir ou decompor-se na superfície do substrato e formar o filme que pode ser um metal, semicondutor, liga, nano compósito ou composto refratário (MARTIN, 2010).

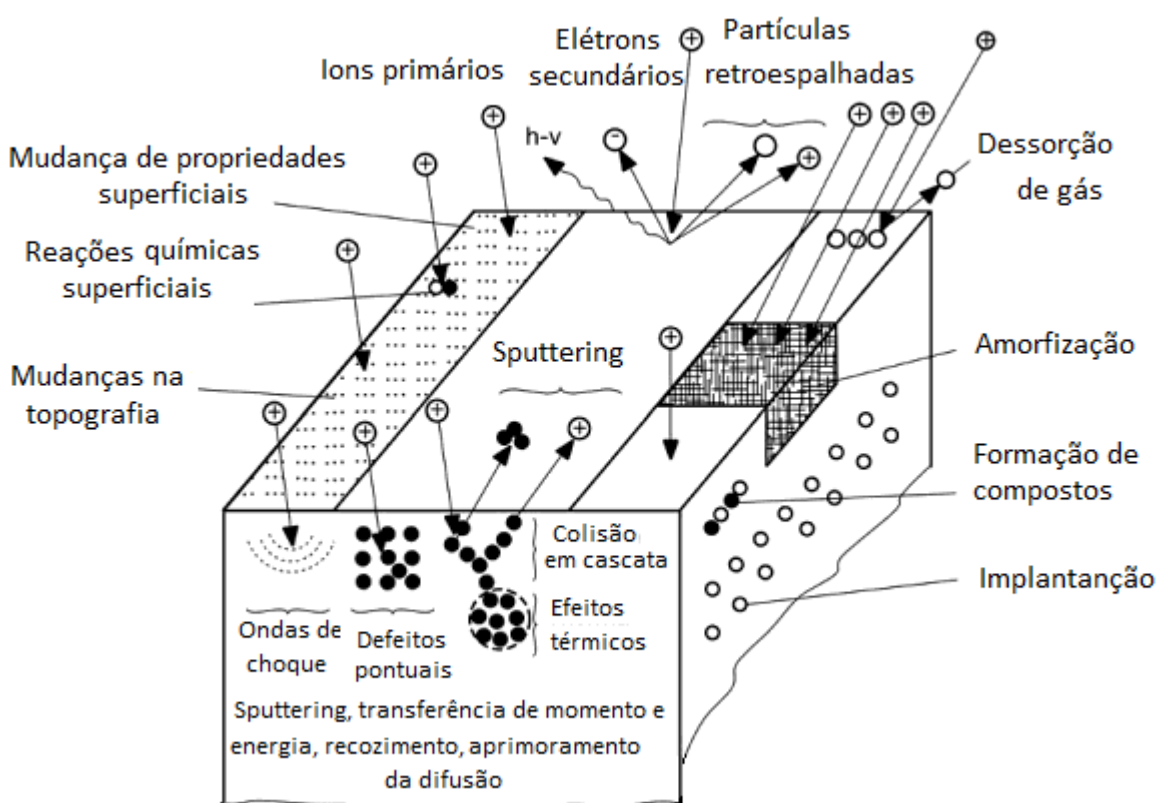
O processo PVD pode ser separado em duas categorias: Evaporação por aquecimento e *Sputtering*. Este tipo de deposição utiliza processos físicos como transferência de energia e momento a partir de colisões. O termo PVD foi originalmente citado no livro Vapor Deposition em 1966. Ele é baseado em processos físicos como evaporação, transporte, reações e deposição. Existem uma série de processos PVD, entre eles estão: Evaporação a vácuo, *Ion Plating*, *Electron Beam Evaporation*, MBE (*molecular beam epitaxy*) e o método de pulverização catódica (*sputtering*) (SEBASTIÃO, 1991) que foi o método utilizado neste trabalho para obtenção dos filmes. Filmes obtidos a partir desta técnica podem apresentar altos valores de tensão residual. Isto se deve a efeitos termo elásticos e crescimento de grãos com defeitos, que são gerados por partículas com alta quantidade de energia durante o processo de deposição (OETEL e WIEDEMANN, 1995; SOROKA, 2010).

3.2.1 O processo de *Sputtering* assistido por plasma

Para formação do plasma é utilizada uma fonte de alta tensão que produz íons de um gás a baixa pressão. A diferença de potencial entre os eletrodos faz com que seja gerado um fluxo de íons sobre o cátodo do sistema (CHAPMAN, 1980). A massa dos íons é cerca de 1800 vezes maior que a massa de um elétron, sendo assim, o

processo de conservação de energia mostra que a energia transferida em uma colisão é maior. Como o objetivo da técnica é realizar colisões no cátodo, coloca-se um material base nesta posição, que denominamos de alvo. Dependendo do valor de energia e do momento transferido durante o processo de colisão íon-alvo os átomos da rede cristalina do cátodo podem ser arrancados na forma de vapor. Este fenômeno é chamado de *sputtering*. As partículas podem condensar na superfície do reator ou, em outros casos, quando a energia do íon é alta, tem-se o fenômeno de implantação iônica (CHAPMAN, 1980). Alguns fenômenos podem ocorrer durante o bombardeamento de íons, como pode ser visto na Figura 1.

Figura 1 - Fenômenos que ocorrem durante o bombardeamento de íons com o catodo.



Fonte: Adaptado CHAPMAN, 1980.

A massa e ângulo de incidência das partículas, a energia durante o processo de colisão e a energia de ligação dos átomos do cátodo são parâmetros importantes para determinar a quantidade de partículas ejetadas do alvo por íon incidente. Esta grandeza é denominada rendimento de pulverização (*sputtering yield*).

O rendimento de *sputtering* é calculado a partir das Equações 1 e 2 (CHAPMAN, 1980).

Para energias menores que 1,0 keV, tem-se:

$$Y(E) = \frac{3\alpha}{4\pi^2} \frac{4m_1}{m_1+m_2} \frac{E}{U_0} \quad (1)$$

Para energias maiores que 1,0 keV, tem-se:

$$Y(E) = 3,56\alpha \frac{Z_1+Z_2}{Z_1^{2/3}+Z_2^{2/3}} \frac{m_1}{m_1+m_2} \frac{S_n(E)}{U_0} \quad (2)$$

Sendo:

- Y(E) o rendimento de sputtering;
- α Função monotonicamente crescente;
- m_1 a massa do íon incidente;
- m_2 a massa do átomo do alvo;
- E a energia cinética do íon incidente;
- U_0 a energia de ligação do átomo da superfície;
- Z o número atômico dos átomos envolvidos;
- S_n a potência de frenagem.

A partir das Equações 1 e 2 é possível verificar que existe um valor mínimo de energia cinética para que ocorra o *sputtering*. Se o valor for menor que este mínimo o rendimento de *sputtering* torna-se quase zero. Acima deste valor mínimo o rendimento de *sputtering* cresce quase de forma exponencial até um limite. Após este limite de energia cinética o fenômeno de implantação iônica é preferencial e o rendimento diminui (CHAPMAN, 1990). A Tabela 1 apresenta o rendimento de *sputtering* de alguns elementos quando bombardeados com íons de 500eV (ROHDE e MÜNZ, 1991). Além disso é possível observar que o rendimento de pulverização dos elementos da composição básica do aço inoxidável são altos quando comparados com outros materiais.

Tabela 1: Rendimento de Pulverização de elementos em 500 eV.

Elemento	Íon				
	He	Ne	Ar	Kr	Xe
Al	0,16	0,73	1,05	0,96	0,82
Ti	0,07	0,43	0,51	0,48	0,43
Cr	0,17	0,99	1,18	1,39	1,55
Fe	0,15	0,88	1,10	1,07	1,00
Ni	0,16	1,10	1,45	1,30	1,22
Zr	0,02	0,38	0,65	0,51	0,58
Mo	0,03	0,48	0,80	0,87	0,87
Ag	0,20	1,77	3,12	3,27	3,32
Ta	0,01	0,28	0,57	0,57	0,88
W	0,01	0,28	0,57	0,91	1,01
Au	0,07	1,08	2,40	3,06	3,01

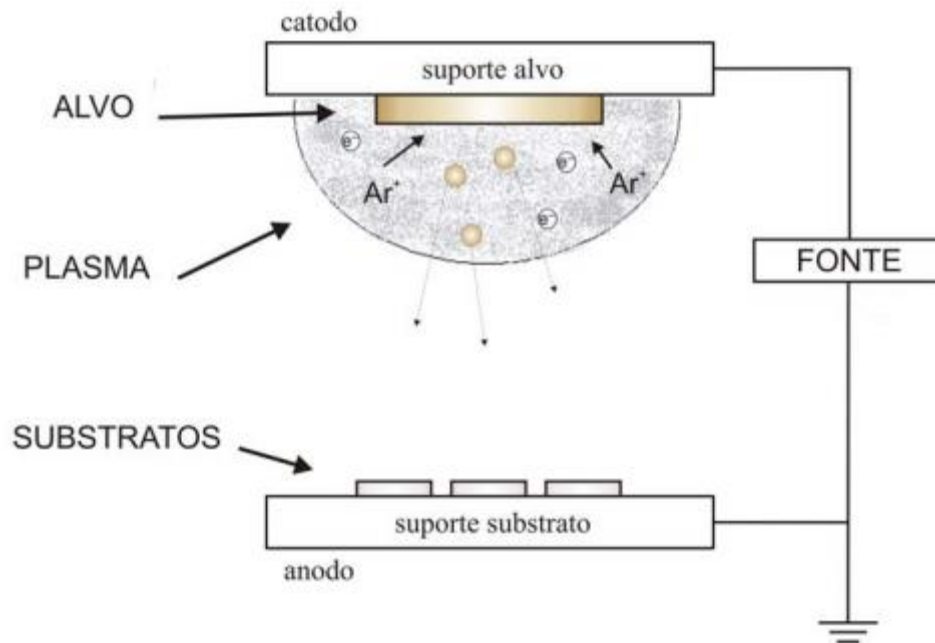
Fonte: ROHDE e MÜNZ, 1991.

3.2.1.1 *Sputtering* convencional

Este sistema é composto basicamente por uma câmara de deposição e dois eletrodos: o cátodo frio, denominado assim pelo fato que o mesmo aquece devido colisões que ocorrem dentro do reator, chamado de alvo e na posição oposta o anodo. O alvo é o material do qual vai ser produzido o revestimento e o anodo é o local onde é posicionado o substrato (Figura 2).

O processo deve ser mantido em uma pressão menor que 10^{-3} Torr para que então seja inserido Ar (ou outro gás inerte). A pressão de trabalho deve ser maior que 0,1 Torr para que então seja aplicada a diferença de potencial entre os eletrodos. A baixa pressão neste processo é fundamental para que ocorra a ruptura da rigidez dielétrica e o gás passe pelo processo de ionização e excitação. O campo elétrico aplicado é responsável pela colisão entre íon e alvo resultando no processo de pulverização catódica (*sputtering*). O material pulverizado condensa na superfície do substrato fazendo com que o mesmo seja revestido (WASA et al., 2004).

Figura 2 - Processo de *sputtering*.



Fonte: MOURA, 2010.

3.2.1.2 Magnetron *Sputtering*

Uma das variantes do *sputtering* é a técnica denominada *magnetron sputtering* (MS) na qual o sistema de pulverização catódica é assistido por um campo magnético não uniforme. Aplica-se a segunda Lei Newton para uma carga elétrica que sofre influência de campo elétrico e magnético, conforme Equação 3 (MARION et al., 2003).

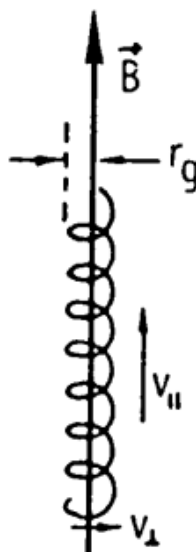
$$m \frac{dv}{dt} = q\mathbf{E} + q(\mathbf{v} \times \mathbf{B}) \quad (3)$$

Sendo m a massa da partícula, q a carga elétrica, \mathbf{E} o campo elétrico, \mathbf{v} a velocidade e \mathbf{B} o campo magnético. Em casos mais simples, desprezando a interação do campo elétrico, temos a equação da Força de Lorentz que descreve a força magnética (Equação 4).

$$\mathbf{F}_{mag} = q(\mathbf{v} \times \mathbf{B}) = m\mathbf{a} \quad (4)$$

A trajetória de uma partícula com velocidade \mathbf{v} submetida a um campo magnético \mathbf{B} (não paralelo e não ortogonal ao vetor velocidade) tem uma trajetória helicoidal, conforme a Figura 3.

Figura 3 - Trajetória do elétron que sofre influência de um campo magnético.



Fonte: HALLIDAY & RESNICK, 1983.

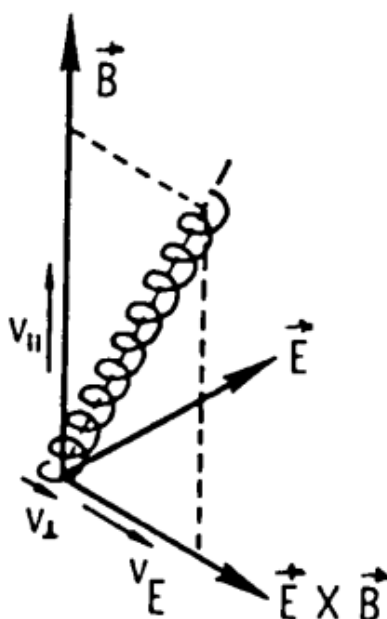
Portanto, a aceleração \mathbf{a} exercida sobre a partícula é centrípeta. Esta força tem o intuito de produzir uma aceleração inversamente proporcional a massa da espécie atômica. Em processos de *sputtering* assistido por campo magnético, que são da ordem de 10^2 Gauss, somente elétrons sofrem interação desta força devido a sua massa ser muito inferior a de um íon (FONTANA, 1997). Desta forma, o raio de Larmor ou da trajetória helicoidal r_g é apresentado na equação (5) (CHAPMAN, 1980):

$$r_g = \frac{mv}{qB} \quad (5)$$

Com as equações descritas acima é possível verificar que quanto maior a velocidade da partícula carregada, maior é o raio de Larmor. Além disso, as componentes paralelas da velocidade com relação ao campo magnético não alteram a trajetória do elétron (GRIFFITHS, 2012).

Para o caso no qual o campo elétrico é não nulo a trajetória do elétron continua sendo helicoidal, porém, com um passo maior e, além disso, a direção da hélice é defletida, conforme Figura 4.

Figura 4 - Trajetória do elétron sob influência de um campo magnético B sendo defletida por um campo elétrico E .

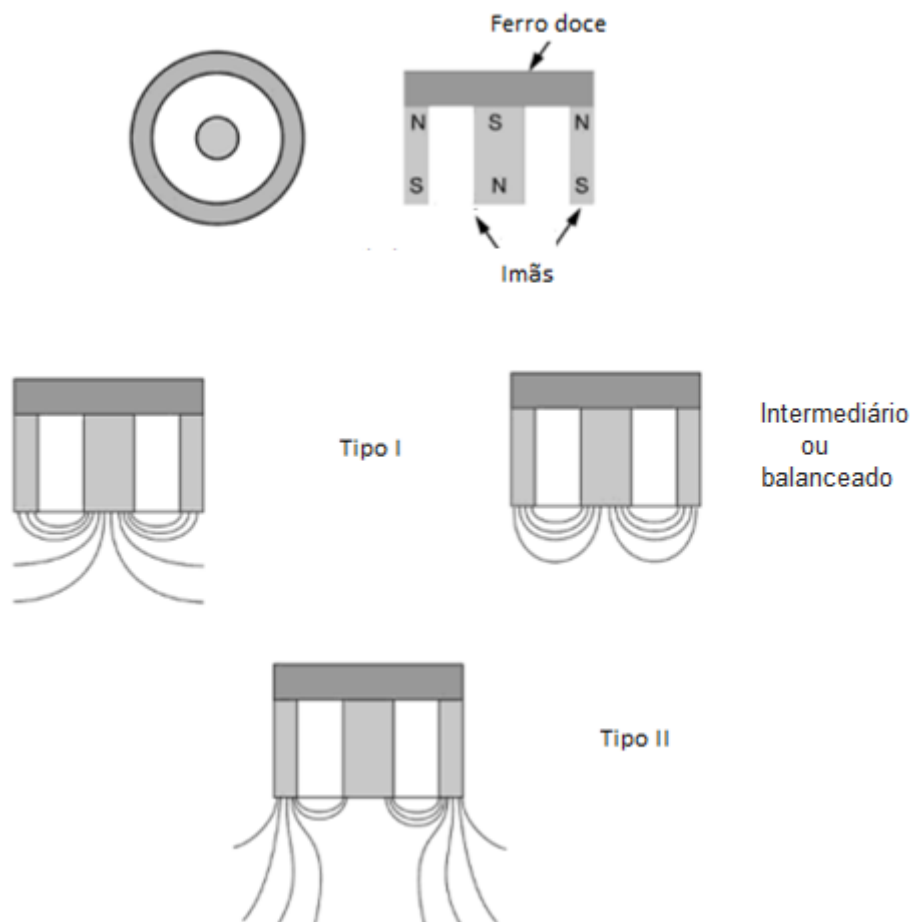


Fonte: HALLIDAY & RESNICK, 1983.

Sendo assim, as linhas de campo utilizadas nos *magnetrons* permitem confinar o plasma na região próxima a superfície do alvo com o intuito de aumentando a taxa de ionização e, como consequência, a taxa de *sputtering*. Basicamente existem três tipos de configuração de campo magnético utilizadas (SVADKOVSKI et al, 2002), como pode ser observado na Figura 5.

De acordo com a figura 5, a geometria do tipo I permite que o bombardeamento na superfície do substrato seja minimizado. Com a configuração do tipo II verifica-se um aumento significativo no bombardeamento iônico e eletrônico no substrato. A geometria denominada intermediária foi desenvolvida com o intuito de permitir um controle do bombardeamento iônico do substrato totalmente independente de fatores externos, como uma tensão de polarização (WINDOWS e SAVVIDES, 1986).

Figura 5 - Configurações de campo magnético em magnetron planar.



Fonte: KELLY e ARNEL, 2000.

3.2.1.2 Triodo Magnetron Sputtering (TMS)

O *Triodo magnetron sputtering*, como o próprio nome sugere, é similar ao MS, porém conta com a inserção de um terceiro eletrodo em frente ao alvo, na região luminescente (FONTANA & MUZART, 1998) e (FONTANA & MUZART, 1999). Este terceiro eletrodo consiste de uma tela de aço inoxidável que tem suas malhas nos mais diversos tamanhos. Esta pode ser mantida aterrada ou polarizada, de acordo com o objetivo. A tela utilizada altera a cinética do plasma, tendo em vista que ela está na região luminescente da descarga elétrica. Entre as principais mudanças, têm-se:

- Mudança da relação entre corrente e tensão (curvas i-v) (FONTANA, 1997);

- É possível abrir descarga em menores pressões, aumentando o livre caminho médio das partículas no interior da câmara e, como consequência, aumentando a energia das partículas incidentes ao substrato, aprimorando as propriedades dos filmes depositados (FONTANA, 1997);
- Diminuição parcial ou total do fenômeno de histerese (sessão 3.2.3) (FONTANA, 1997);
- Menor taxa de deposição, por ser uma barreira física (FONTANA, 1997);
- Descarga luminescente mais estável, diminuindo quase que totalmente a quantidade de arcos formados durante o processo (FONTANA, 1997).

Além disso, dependendo da polarização, a tela funciona como uma espécie de filtro de partículas de baixa energia. Se a tela estiver aterrada positivamente, elétrons de baixa energia são capturados pela tela, fazendo com a densidade de energia da descarga seja maior, proporcionando uma melhora nas propriedades do revestimento.

3.2.2 Deposição reativa

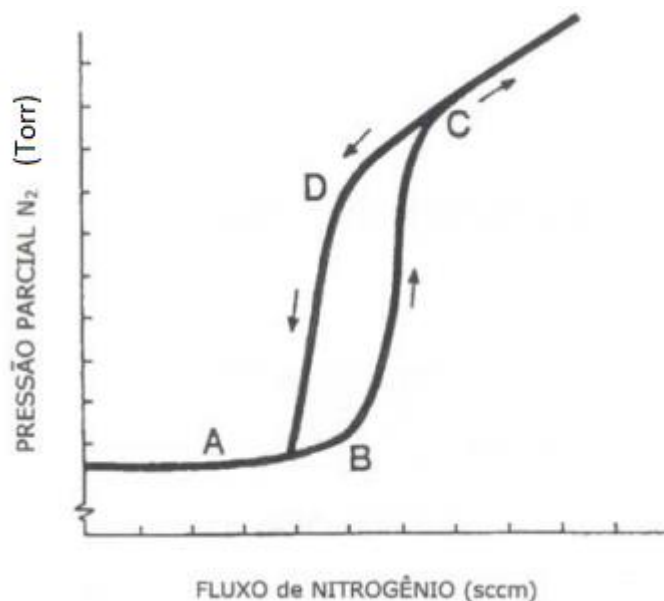
Uma das alternativas para aumentar a gama de aplicações dos processos PVD é alterar a atmosfera de trabalho. Uma vez inserido um gás reativo, pode-se gerar novos compostos, como óxidos, carbetos ou nitretos. Antes do processo é necessário realizar o cálculo estequiométrico da composição atmosférica para que o composto desejado seja formado. Em uma atmosfera saturada de gás reativo ocorre uma maior formação de óxido ou sub-óxidos na superfície do alvo, que funcionam como uma resistência à tensão aplicada no sistema fazendo com que a taxa de *sputtering* diminua. Sendo assim, pode-se dizer que o *Magnetron* pode operar em dois modos: o modo metálico, onde a superfície do alvo está limpa e ocorre, na maior parte, *sputtering* do metal e o modo composto, onde o alvo possui uma camada superficial de compostos fazendo com que o filme fino seja puramente um composto.

Uma maneira de estudar o efeito da atmosfera durante o processo de deposição é traçar uma curva de histerese. A histerese é a tendência que um

fenômeno físico-químico conserva seu estado na ausência do estímulo que o gerou (MARTIN, 2010), neste caso, o envenenamento do alvo. Na Figura 6 é possível observar que a medida que se aumenta a vazão de gás reativo a pressão permanece a mesma. Ou seja, a espécie em questão está sendo consumida durante o processo e formando compostos na atmosfera até o ponto em que se tem uma atmosfera saturada. Na atmosfera saturada a quantidade de gás reativo é maior do que a quantidade que se pode consumir, sendo assim, ocorre a formação de composto na superfície do alvo em maiores quantidades. Se ocorrer o processo inverso, a camada de composto na superfície do alvo é removida em um valor diferente de vazão, fenômeno chamado de histerese. As curvas de histerese têm a finalidade de mostrar qual é o valor correto de vazão de gás reativo para a formação de um composto desejado, mostrar os modos de operação do sistema (metálico ou composto), estimar a espessura do alvo na área bombardeada, entre outros. Por exemplo, para obter um revestimento de TiN (alvo de titânio com atmosfera de N_2+Ar), uma quantidade pequena de gás reativo faz com que não haja formação suficiente de TiN e o revestimento seja uma mistura de Ti, TiN e TiN_x . Já em uma quantidade alta de gás reativo tem-se uma atmosfera saturada, fazendo com que ocorra o envenenamento do alvo e como consequência tem-se um revestimento de TiN_x e TiN (BURAKOWSKI et al., 1999). O valor correto seria entre a transição do modo metálico e o modo composto. Este valor mostra que a atmosfera é rica em compostos devido ao fato de que todo gás que é inserido no reator é consumido em reações químicas.

Além da formação de compostos a deposição reativa pode ser uma importante ferramenta para o estudo de estabilização de fases. Revestimentos produzidos a partir de alvo de aço inoxidável austenítico resultam em filmes finos ferríticos quando depositados a baixa temperatura. É possível estabilizar a austenita apenas em deposições acima de $500^\circ C$ ou inserindo N_2 durante o processo (SHEDDEN et al., 1997).

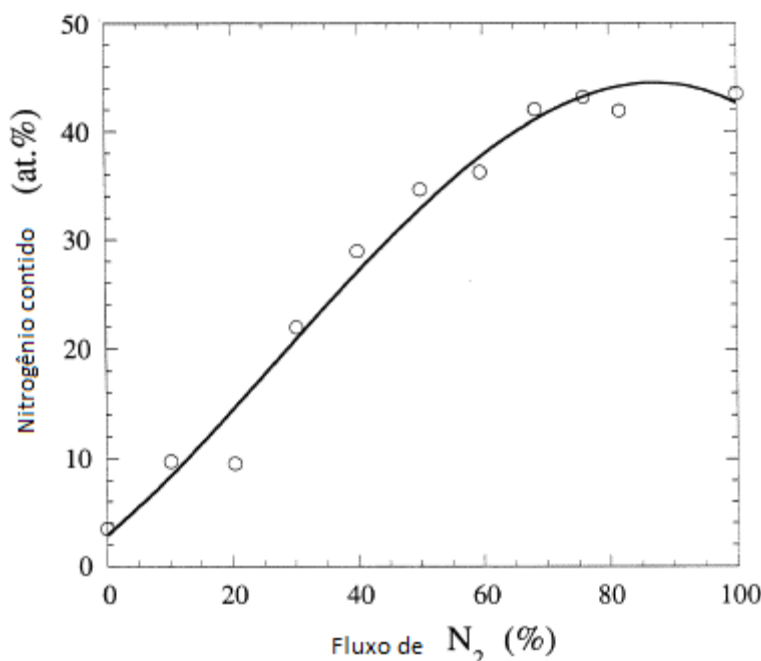
Figura 6 – Típica curva de histerese em deposição reativa.



Fonte: ROHDE e MÜNZ, 1991.

Os revestimentos contendo mais que 40% de nitrogênio mostraram a fase austenita estável em temperatura ambiente, além disso, a porcentagem de N₂ no filme fino cresce linearmente com o fluxo do gás reativo em questão (Figura 7) (BOURJOT et al., 1990). A inserção de N₂ no revestimento leva a uma série de mudanças nos parâmetros de rede e nas propriedades mecânicas. É observado experimentalmente uma expansão de 10% nos parâmetros de rede da célula austenítica e aumento na dureza de 3.9 GPa para 9.9 GPa (SCHNEIDER et al, 1995) quando comparado com os valores tabelados para este material. Além disto, Dahm e Dearnley, em 1996, confirmaram que um baixo fluxo de N₂ (modo metálico de operação e alta taxa de deposição) faz com que o revestimento contenha uma fase denominada de austenita expandida, que consiste na mesma estrutura do ferro- γ com parâmetros de rede expandidos. Já para fluxos maiores que 25% (modo composto e baixa taxa de deposição) a concentração máxima de nitrogênio foi de 40 at. % e os filmes passaram a ter características paramagnéticas (TERWAGNE et al., 2000).

Figura 7 - Variação de N₂ nos revestimentos de aço inoxidável AISI 316 x Fluxo de N₂.



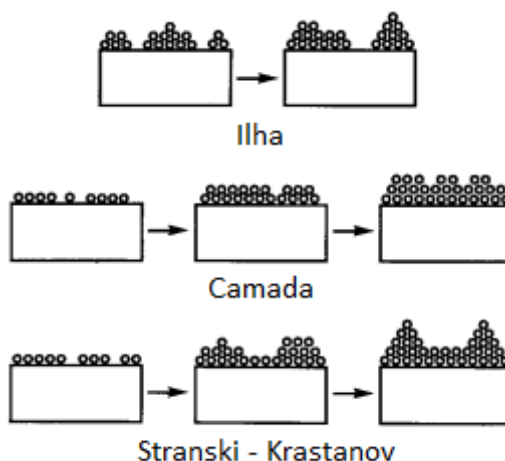
Fonte: Adaptado de TERWAGNE, et al., 2000.

3.3 PROCESSO DE NUCLEAÇÃO E CRESCIMENTO DE FILMES

A produção do revestimento desejado necessita de um material base e de um substrato. O material base pode ser evaporado pelos mais diversos processos. Estes átomos, na forma de vapor, são atraídos pela superfície do substrato devido momentos de dipolo ou quadrípolo e são adsorvidos na superfície estando ou não em equilíbrio térmico. Sendo assim eles podem movimentar-se na superfície (devido não estarem em equilíbrio) até encontrarem outro átomo adsorvido e formar o primeiro cluster. Quanto mais próxima a massa atômica do material evaporado e do substrato, maiores são as chances de serem adsorvidos, caso contrário pode acontecer reevaporação. Isto se deve as energias de ligação que podem ser maiores ou menores, dependendo da composição do revestimento requerido. A morfologia do filme fino depositado depende, basicamente, de seis variáveis: (1) a natureza do substrato, (2) a temperatura do substrato durante o processo de deposição, (3) a taxa de deposição, (4) a espessura da camada depositada, (5) o ângulo de incidência das moléculas ou átomos evaporados do alvo e (6) a pressão e a atmosfera de trabalho

(MARTIN, 2010). Os clusters podem crescer de três formas: (i) Ilha, (ii) Camadas e (3) Stranski-Krastanov (SK), conforme Figura 8.

Figura 8 – Representação do crescimento de clusters durante a deposição de filmes finos.



Fonte: OHRING, 1991.

O crescimento do tipo ilha (i) consiste na formação de pequenos clusters na superfície do substrato que crescem em três dimensões. Acontece quando os átomos ou moléculas do revestimento tem ligações mais fortes que a do substrato e no tipo (ii) crescem em apenas duas dimensões formando uma fina camada. Acima desta acontece novamente o processo de formação de camadas, porém, com energia de ligação menor e assim sucessivamente. Para a forma do tipo SK (iii) têm-se uma mistura do tipo (i) e do tipo (ii), ou seja, a formação de camadas nos estágios iniciais é mais favorável devido a energia livre de Gibbs ser menor. A medida com que novas camadas são formadas a energia livre de Gibbs aumenta e a formação de cluster se torna mais favorável (OHRING, 1991).

Do ponto de vista atômico a formação de núcleos só se torna estável quando o mesmo atinge um raio crítico. Considerando um núcleo perfeitamente esférico a energia livre de Gibbs é dada pela Equação 6.

$$\Delta G_0 = 4\pi r^2 \sigma_{cv} + \frac{4}{3}\pi r^3 \left(\frac{kT}{V} \right) \ln \left(\frac{p}{p_v} \right) \quad (6)$$

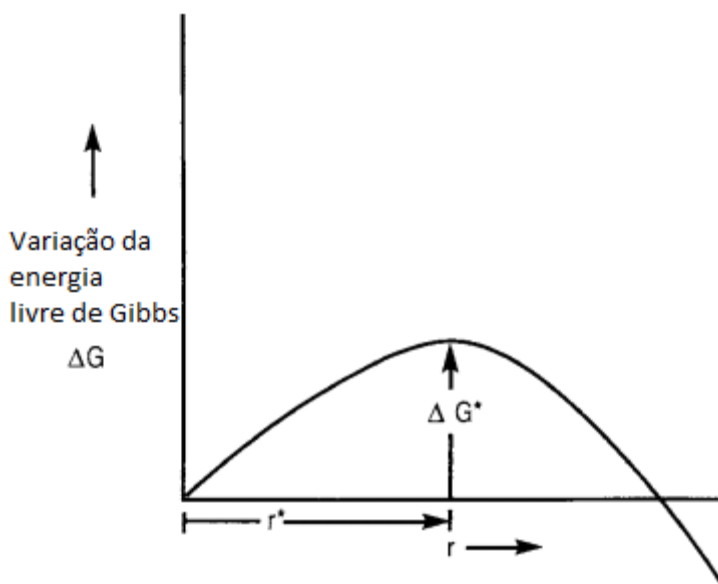
Sendo σ_{cv} a energia livre interfacial condensado-vapor, r o raio do núcleo, V e p_v o volume da molécula e pressão de vapor do material do filme, respectivamente, e p a pressão parcial do vapor incidente. O ponto de máximo da equação 6 pode ser calculado de acordo com a equação 7, tendo como resultado a equação 8:

$$\lim_{r \rightarrow r^*} \frac{\partial \Delta G_0}{\partial r} = 0 \quad (7)$$

$$r^* = - \frac{2\sigma_{cv}}{\left(\frac{kT}{V}\right) \ln\left(\frac{p}{p_v}\right)} \quad (8)$$

Sendo r^* o raio crítico do núcleo. Para valores de $r < r^*$ os núcleos são instáveis e tendem a reevaporar caso o fluxo de vapor para o substrato seja interrompido. O oposto ocorre para valores de $r > r^*$, ou seja, caso o fluxo de vapor seja interrompido estes núcleos não reevaporam. A figura 9 mostra como a energia livre de Gibbs varia com o raio r (OHRING, 2002):

Figura 9 - Variação da energia livre de Gibbs em função de núcleos instáveis ($r^* < r$) ou estáveis ($r > r^*$).



Fonte: Adaptado de OHRING, 2002.

O tipo de crescimento e a estrutura cristalina do revestimento dependem de uma série de fatores. Deposições foram realizadas (INOUE, 2002) com dois alvos de

aço inoxidável de composição química diferente (SUS 304 e SUS 310S). Resultados mostram que a estrutura cristalina do filme fino foi diferente para cada tipo de alvo e, além disso, a resistência a corrosão de ambos os revestimentos foram maiores que a do material do alvo utilizado na pesquisa.

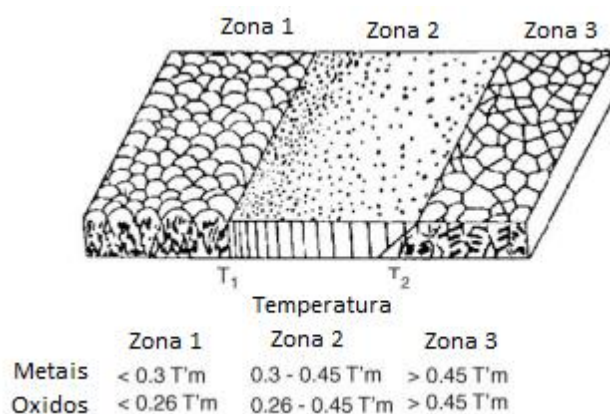
A aderência dos filmes finos com a superfície revestida depende de uma série de fatores, entre eles estão a estrutura cristalina do filme e do substrato (deve-se levar em conta as discordâncias e os parâmetros de rede) e a ligação na interface (ligação de Van der Waals, mecânica, química ou eletrostática) (SWALIN, 1972). Em geral, as deposições de filmes devem ocorrer com a utilização de baixa pressão para que a energia das espécies atômicas que chegam ao substrato sejam suficientemente altas e tenham uma maior adsorção na superfície do substrato, fazendo com que exista uma maior quantidade de núcleos que possam vir a crescer ou reevaporar promovendo um estado de tensão compressivas. Além disso, as colisões das partículas com a superfície do substrato promovem a dessorção da camada de contaminantes, aumentando ainda mais a aderência.

3.4 MODELO DE ZONAS ESTRUTURAIS

Existem diversos modelos para representar o crescimento de filmes finos e como os parâmetros de deposição afetam a microestrutura do revestimento. O primeiro modelo foi criado por Movchan e Demchichin em 1969. A estrutura de filmes finos foi estudada para uma variedade de metais, ligas e compostos, desta forma, o modelo visa relacionar a microestrutura do revestimento, temperatura de deposição e temperatura de fusão do alvo (Figura 10) (MOVCHAN, 1969).

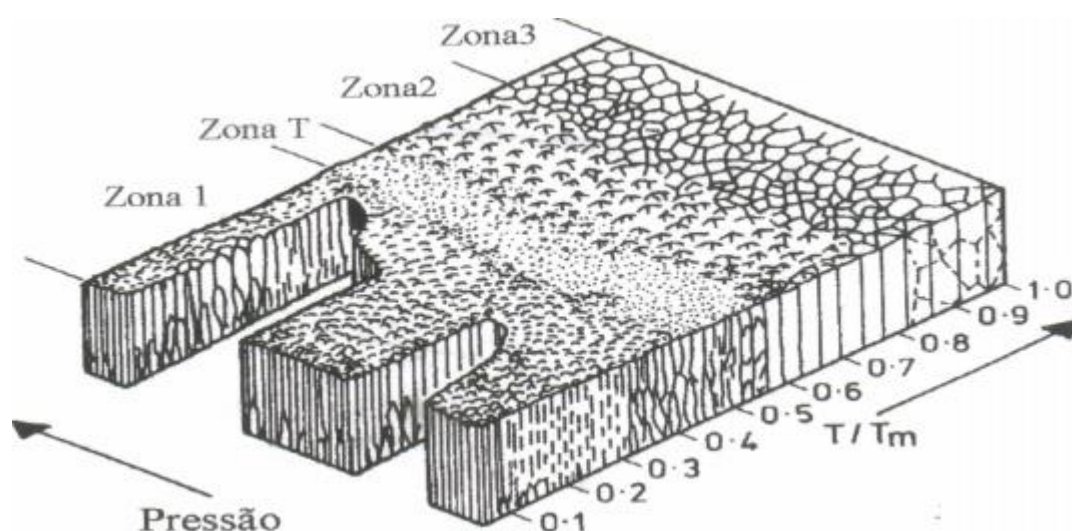
Thornton aprimorou o modelo citado anteriormente estudando a transição entre a zona 1 e a zona 2. A zona T não é vista em metais e sim em compostos, ligas e processos de deposição. A partir de experimentos, Thornton fez uma correlação entre a pressão da atmosfera de trabalho e a microestrutura do revestimento utilizando um diagrama com quatro regiões, conforme Figura 11.

Figura 10 - Modelo de zonas estruturais de Movchan e Demchichin.



Fonte: MOVCHAN, 1969.

Figura 11 - Modelo de zonas estruturais de Thornton para *sputtering*.



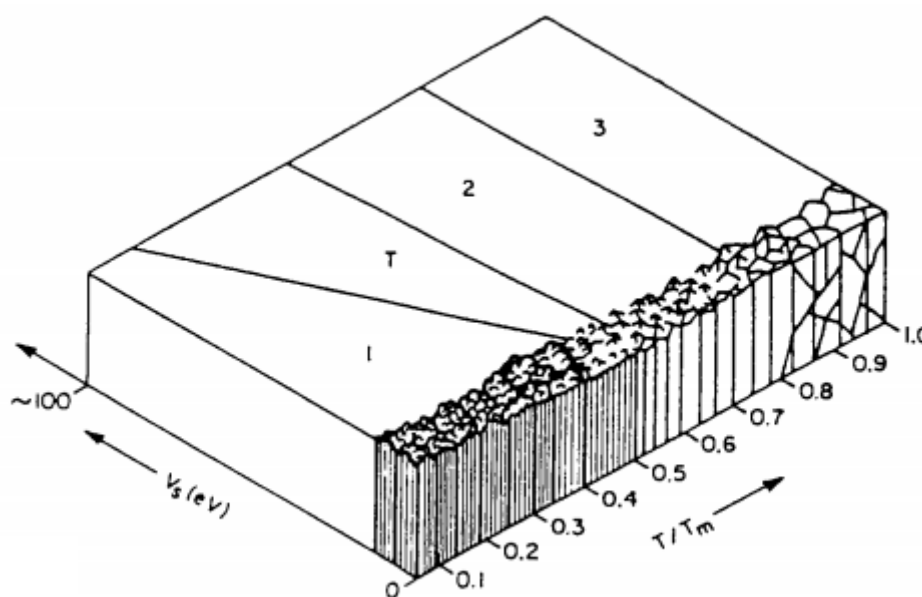
Fonte: THORNTON, 1974.

O modelo leva em conta também a razão entre a temperatura do processo de deposição (T) e a temperatura de fusão do material a ser depositado (T_m). A zona 1, para $(T/T_m) < 0,4$, caracteriza-se pela obtenção de uma estrutura porosa onde a difusão de átomos adsorvidos é relativamente pequena. Isso se deve a presença de impurezas, como por exemplo, o oxigênio, que diminui a mobilidade destes átomos adsorvidos na superfície do material e de defeitos na microestrutura. Um revestimento característico da zona 1 tem uma superfície rugosa e colunar, devido a porosidade. A Zona T, de transição, para $0,4 < (T/T_m) < 0,6$, tem como característica grãos na forma de fibra que produzem excelentes propriedades mecânicas, elétricas e ópticas devido

a formação de grãos bem definidos pelos limites da baixa porosidade, além disso, a superfície nesta região é mais densa e menos rugosa que na zona 1 e 2. Na engenharia de superfície esta região tem sido bastante pesquisada em aplicações que exigem dureza, resistência a corrosão, propriedades elétricas e ópticas. A diminuição de defeitos dos mais diversos tipos é importante para obtenção dos filmes nesta região. O bombardeamento com partículas de alta energia aumenta a mobilidade dos átomos adsorvidos que se realocam de maneira a diminuir vacâncias durante a produção do revestimento. A Zona 2, para $0,6 < (T/T_m) < 0,8$, acontece quando as diferenças entre temperatura de deposição e fusão do material do alvo começam a diminuir. Isso faz com que a difusão superficial seja mais elevada. Sua característica estrutural são colunas que terminam em formas poligonais na superfície do material. A Zona 3, para $(T/T_m) > 0,8$, segue a mesma tendência da Zona 2, porém, a difusão superficial e volumétrica acontece em maior escala, proporcionando grãos parecidos com os obtidos em processos de fundição. (THORNTON, 1974).

Dependendo do tipo de aplicação, revestimentos acima da Zona 1 tornam-se difíceis de serem obtidos devido as altas temperaturas de deposição que tornam a ser necessárias quando se leva em conta a razão T/T_m . Sendo assim, desenvolveu-se uma expansão do modelo de Thornton, chamado de modelo de zonas estruturais revisado (MESSIER *et al.*, 1984), que leva em conta a tensão de polarização no substrato. O bombardeamento iônico no substrato, a partir da polarização durante o processo de deposição, faz com que a microestrutura seja mais densa. A Figura 12 mostra como as Zonas se alongam para baixas temperaturas de deposição (ROHDE e MÜNZ, 1991) e como a microestrutura se altera, sendo ideal para revestimentos que necessitem de propriedades mecânicas adequadas a sua aplicação.

Figura 12: Modelo de zonas estruturais revisado.



Fonte: ROHDE e MÜNZ, 1991.

3.5 PARÂMETROS QUE ALTERAM A MICROESTRUTURA DO REVESTIMENTO

A confecção de revestimentos metálicos por *sputtering* depende do material do cátodo utilizado. O alvo pode ser um metal puro, como alumínio, ou uma liga, como o aço inoxidável. Os elementos Fe, Cr e Ni (composição básica do aço inoxidável) têm pressão de vapor diferentes e diferentes taxas de *sputtering*. Como consequência, a composição química do revestimento pode ser um pouco alterada em relação ao alvo utilizado, principalmente a quantidade de Cr (INOUE, 2002). Além disso, uma série de fatores podem alterar as propriedades mecânicas dos filmes finos, como por exemplo, a pressão de trabalho, taxa de deposição, tensão de polarização e temperatura.

A energia dos átomos ejetados da superfície do alvo é um parâmetro de extrema importância na morfologia e microestrutura do revestimento. A colisão destes átomos com outras partículas no caminho alvo-substrato dissipa parte da energia adquirida no processo de *sputtering* fazendo com que ela seja baixa e reduzindo a mobilidade quando adsorvidos na superfície do substrato. Sendo assim é desejável trabalhar em baixas pressões de forma a maximizar o livre caminho médio das

partículas e diminuir esta perda de energia durante a trajetória do átomo até o substrato. O livre caminho médio é calculado através da Equação 9 (NUSSENZVEIG, 1983).

$$l = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi p d^2} \quad (9)$$

Sendo k a constante de Boltzmann, T a temperatura absoluta do processo, d o diâmetro das partículas e p a pressão absoluta da deposição.

Além disso, um alto valor de livre caminho médio (em pressões da ordem de 2,0 mTorr) faz com que átomos neutros de alta energia, ocasionalmente, colidam com o substrato fazendo com que a difusão superficial seja ativada. Isto implica em um aumento nas propriedades do revestimento em questão, como por exemplo, densidade do filme, rugosidade da superfície e em alguns casos precipitação de compostos.

Da teoria cinética de gases sabe-se que a temperatura de partículas em movimento é diretamente proporcional a sua energia média. Tendo em vista que elétrons e íons estão se movimentando em grande velocidade na câmara de deposição, pode-se concluir que os mesmos têm uma temperatura elevada. Esta é uma característica muito importante nos processos de pulverização catódica. O íon, quando colide com o alvo, aquece o mesmo pontualmente fazendo com que a partícula removida da superfície esteja na forma de vapor e condense em qualquer região dentro da câmara de deposição. A espécie em questão, em forma de vapor, pode reagir com outros átomos ou moléculas dando origem a um novo composto, dependendo, por exemplo, da atmosfera de trabalho.

Outra maneira de aprimorar as propriedades do filme fino depositado é aquecer o substrato durante a deposição (FONTANA e MUZART, 1998) (natural ou induzido). Existem diversas maneiras de se aquecer as amostras, as principais são:

- Calor de condensação dos átomos adsorvidos;
- Energia cinética dos átomos durante nucleação;
- Elétrons que escapam da região luminescente;
- Radiação infravermelha emitida pela descarga e pela superfície do alvo;
- Sistema de aquecimento externo.

Terwagne et al. (2004) confeccionaram filmes finos de aço inoxidável e os resultados mostram que a temperatura influencia na cristalização. O filme cresce amorfo no início e, a medida que a temperatura aumenta (acima de 100°C), a estrutura segue um padrão de fibras colunares.

A temperatura de deposição e o teor de Ni influenciam na formação da fase. Cusenza et al., em 2007, mostraram que entre 450 e 495°C têm-se uma transformação de fase no filme fino depositado a partir de um alvo de aço inoxidável AISI 316. Os autores sugerem que é necessário entre 9 e 10% de Ni e uma temperatura de deposição próxima a 300°C para formar um revestimento austenítico, enquanto que para 6 a 7% de Ni seria necessário utilizar uma temperatura de mais de 650°C. Isso se deve ao efeito Gibbs-Thomson que relaciona a energia livre de Gibbs com o tamanho de grão nas duas fases em questão.

Polarizar o substrato pode ser uma alternativa quando se necessita bombardear o filme fino. Aplica-se uma tensão negativa nas amostras fazendo com que alguns íons sejam atraídos e colidam com a superfície da mesma. Rosnagel et al. (1989) mostraram que as principais alterações são:

- Redução do tamanho de grão;
- Mudança na orientação preferencial de crescimento;
- Altera a densidade do revestimento;
- Expande ou contrai a estrutura;
- Aumento da difusão;
- Mudança na rugosidade da superfície.

Seelam et al., em 2013, fizeram um estudo com relação ao tamanho de grão dos filmes finos. Foram depositados filmes finos de aço inoxidável SS304 + xAl (x=0, 4, 7 e 10%) depositados em substratos de aço inoxidável SS304. Resultados de difração de raios-x mostram que o tamanho do cristalito sofre grande influência do teor de Al. Uma maior concentração de Al faz com que os grãos aumentem de tamanho em até 3 ordens de grandeza (de nanômetro para micrometro).

Pesquisadores realizaram deposição utilizando um alvo de aço inoxidável 304 em substrato de aço carbono AISI 1045 a partir da técnica de *magnetron sputtering*.

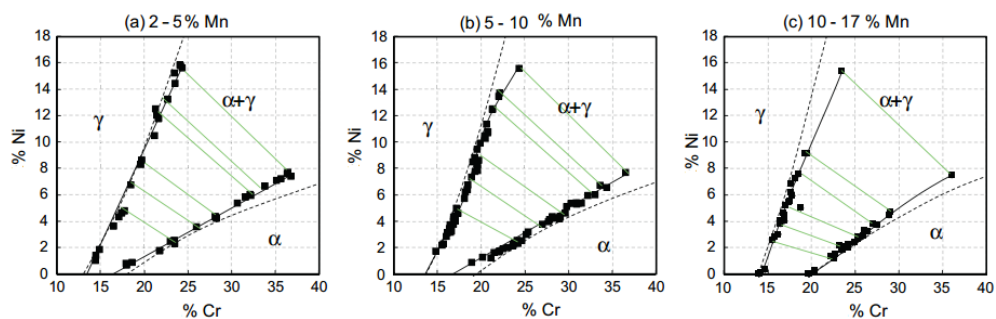
Os resultados de difração de raios-x mostram que o alvo tem estrutura austenítica, porém, o filme depositado possui estrutura ferrítica (YOO et al., 2002).

3.6 INFLUÊNCIA DOS ELEMENTOS DE LIGA NAS FASES FORMADAS DO AÇO INOXIDÁVEL

Os aços inoxidáveis têm uma série de elementos de liga em sua composição. Cada um é responsável em modificar algumas propriedades do material em questão, como por exemplo, usinabilidade, dureza, capacidade de corte, resistência a corrosão e desgaste e capacidade de diminuir a oxidação. Por outro lado, outros elementos alargam ou comprimem o campo de formação de fase, tornando ou não estável em determinadas condições. Os elementos do tipo A_1 são aqueles que aumentam a faixa de temperatura para a austenita se tornar estável. Por exemplo, Ni, Mn, Co. Os do tipo A_2 , C e N, são responsáveis pela expansão do campo austenítico até a formação de composto de ferro. Oposto ao tipo A_1 tem-se os elementos da categoria B_1 , que são responsáveis por diminuir a faixa de temperatura onde a austenita é estável, tornando a ferrita como fase preferencial até mesmo em altas temperaturas. Silício, alumínio, berílio e fósforo são geralmente utilizados em baixas concentrações, neste caso (SILVA E MEI, 1988).

Basicamente os principais componentes que determinam a fase e propriedades do aço inoxidável, inclusive no processo de deposição, são o Ni, que funciona como um elemento estabilizador da fase Austenita e o Cr que atua como estabilizador da fase ferrita. Dependendo da quantidade destes elementos no filme depositado, pode-se obter a fase α , γ ou uma mistura das duas. A figura 13 exemplifica de melhor maneira como a porcentagem em peso atômico de Mn influencia nesta estabilização. O estudo em questão, apresentado na figura 13, utilizou um diagrama quaternário de Fe-Cr-Ni-Mn e produziu ligas metálicas exatamente nas bordas deste diagrama (SHURO, et al, 2014).

Figura 13 – Regiões de formação da fase ferrita, austenita ou multi-fase para diferentes concentrações de Mn, (a) 2-5%, (b) 5-10% e (c) 10-17%.



Fonte: Adaptado de SHURO, et al, 2014.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 EQUIPAMENTO UTILIZADO

O aparato experimental utilizado neste trabalho consiste em um reator cilíndrico, confeccionado em aço inoxidável AISI 304, com diâmetro de 280 mm e altura de 240 mm ligado a um sistema de vácuo, composto por uma bomba mecânica de 5,0 m³/h ligada em paralelo com uma bomba turbo molecular. No interior do reator tem-se um porta-amstras com uma máscara, que permite a realização de duas deposições por ciclo de vácuo, que fica na parte inferior do mesmo. Na parte superior tem-se a tela que é feita em aço inoxidável com malhas de 1x1cm, que funciona como um eletrodo auxiliar, e o alvo, que neste caso é feito de aço inoxidável 316, fixo ao magnetron do tipo desbalanceado. A tampa do reator contém cinco orifícios que são utilizados para instalação dos instrumentos de medida de pressão, passagem da tela, posicionamento do alvo e válvula para quebra de vácuo, esquematicamente ilustrado na figura 14 (FONTANA, 1997). São utilizados dois medidores de pressão, um do tipo capacitivo, com fundo de escala de 1,0 Torr, e o outro medidor, do tipo “penning”, com fundo de escala de 10⁻⁷ Torr, os quais são empregados para controle do processo e controle da pressão de fundo, respectivamente. A fonte de potência utilizada é do tipo Pinnacle Plus+ em corrente contínua (CC) ou pulsada. A distância entre alvo e substrato é de 20 cm.

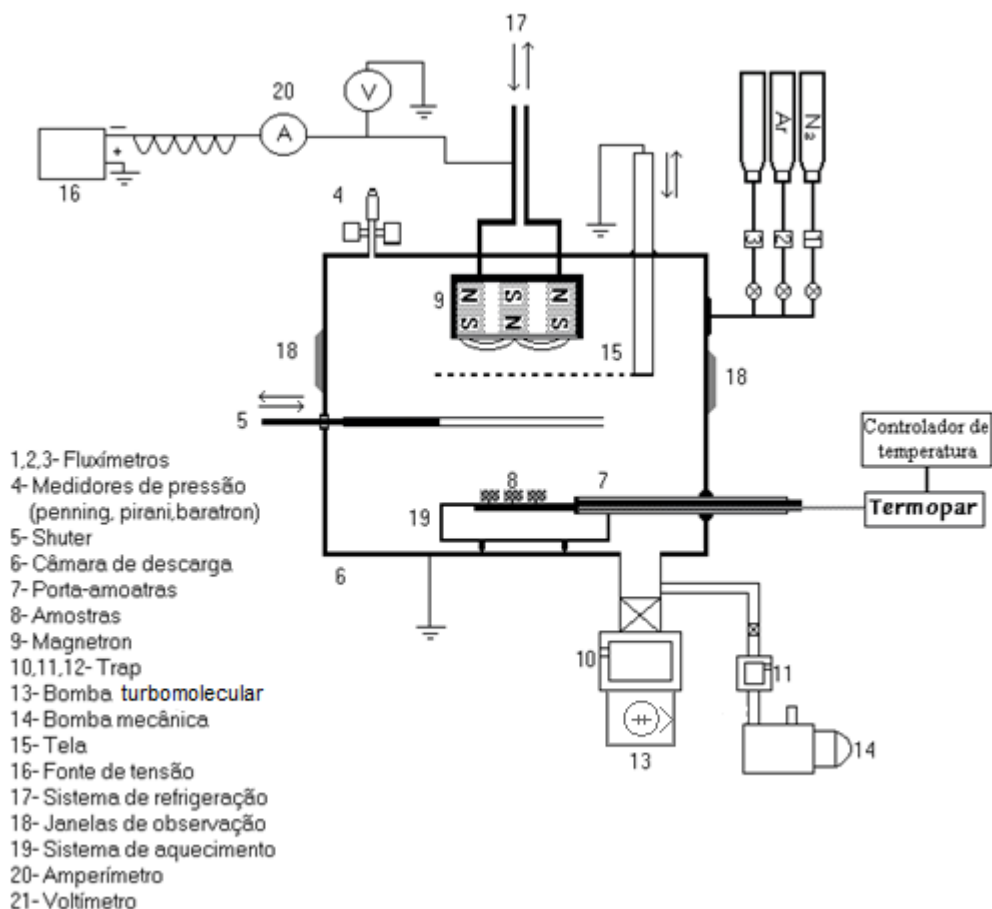
4.2 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

A tabela 2 apresenta o material utilizado como amostra e seus objetivos no trabalho. As amostras metálicas foram preparadas através de lixamento seguido de polimento com alumina (Al₂O₃) com diâmetro de 1µm. Os resíduos superficiais são removidos com uma lavagem sob ultrassom utilizando água deionizada.

Tabela 2: Caracterizações e substratos utilizados.

Substrato	Caracterizações
AISI 1045	Difração de raios-X, propriedades mecânicas e rugosidade
Silício – (001) e vidro	Espessura, composição química e taxa de deposição

Figura 14 –Representação esquemática do aparato experimental utilizado.



Fonte: Fontana, 1997

4.3 PROCEDIMENTOS PARA A DEPOSIÇÃO DOS REVESTIMENTOS

A tabela 3 contém os parâmetros de deposição utilizados para a obtenção dos filmes. Todas as deposições tiveram como pressão base de Ar 3,0mTorr Para as deposições que utilizaram fonte pulsada o tempo de tensão reversa selecionado foi de 1,1 μ s (valor comum para todas as frequências utilizadas). Antes de cada deposição foi realizada a limpeza do alvo com os seguintes parâmetros: 7,13W/cm² de densidade de potência aplicada ao catodo, pressão de 3,0 mTorr, com atmosfera de trabalho composta unicamente por Ar e tempo de limpeza de cinco minutos. Durante a limpeza a máscara permaneceu fechada. A composição química em peso do alvo foi obtida através da técnica de espectroscopia de emissão óptica, modelo OES-5500 II, marca SHIMADZU, sendo que o resultado é apresentado na tabela 4.

Tabela 3: Condições e tempo de deposição.

Ensaio	Densidade de potência($\times 10^4$ W/m ²)	Atmosfera	Tempo (10 ³ s)	Temperatura (°C)	Frequência de pulso (kHz)
1	3,08	100% Ar	5,4	Ambiente	0 kHz (CC)
2	7,26		3,0		
3	11,3		2,1		
4	15,8		1,2		
5	15,8	15% N ₂ +85% Ar	1,8		
6	15,8	25% N ₂ +75% Ar	1,8		
7	15,8	75% N ₂ +25% Ar	3,6		
8	15,8	100% Ar	1,2	400°C	0
9	15,8		1,2		50
10	15,8		1,2		150
11	15,8		1,2		250
12	15,8		1,2		350

Tabela 4: Composição química do alvo utilizado em porcentagem de peso atômico.

	Cr	Fe	Ni	Mn	Mo
Alvo (AISI 316)	17,04	68,53	10,44	0,782	1,999

4.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

4.4.1 Difração de raios-x

As fases formadas nos filmes depositados foram identificadas utilizando as informações obtidas por difração de raios-X. Os difratogramas obtidos foram comparados com as fichas cristalográficas JCPDF 33-0397 (fase gama) e 85-1410 (fase alfa). A tensão aplicada ao tubo utilizado nesta análise é de 40.0 kV e o intervalo 2 θ foi de 30,0° a 90,0°. Para as amostras de aço carbono foi utilizado o difratômetro cedido pelo Laboratório de Óptica de Raios-X e Instrumentação (LORXI) da Universidade Federal do Paraná (UFPR) do modelo XDR 7000 e marca SHIMADZU.

4.4.2 Microscopia de força atômica

As imagens da topografia dos revestimento juntamente com seus parâmetros de superfície, média aritmética medida em área (S_a) e o valor quadrático médio (S_q) da rugosidade, foram determinados utilizando um equipamento de Microscopia de Força Atômica NanoSurf, modelo Nanite B, utilizando a modalidade contato. A resolução espacial desta técnica depende do raio da ponta de Si e do tamanho de pixel da imagem (razão entre o tamanho da imagem pelo número de pontos adquiridos).

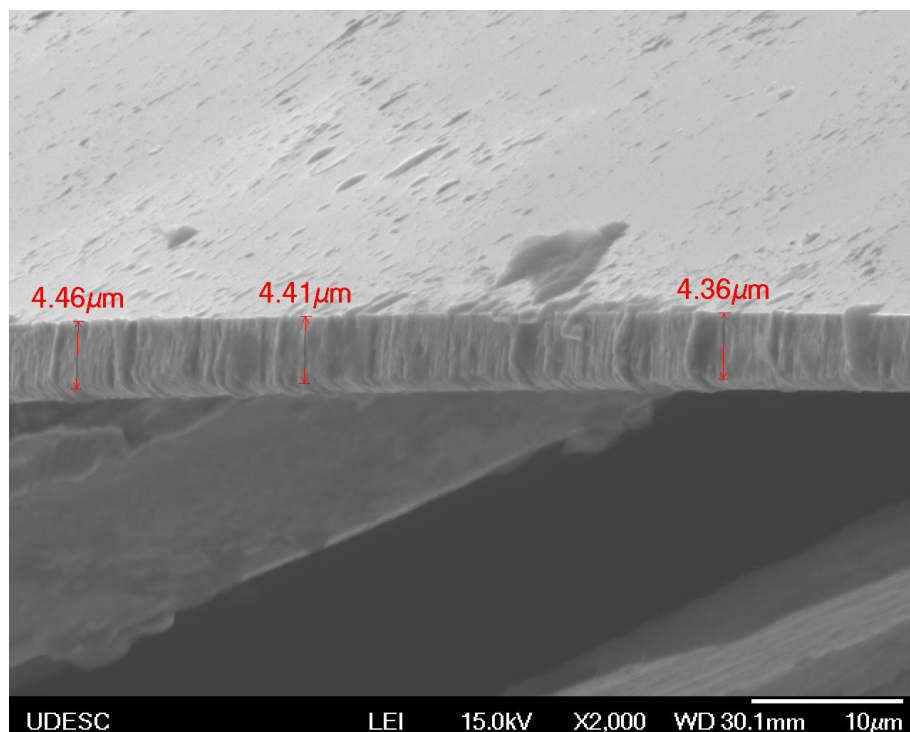
4.4.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Esta técnica foi utilizada com o objetivo de obter os valores de espessura dos revestimentos. O equipamento utilizado foi da marca Jeol modelo 6701F. A imagem de MEV da fratura da seção transversal do filme depositado sobre Si foi utilizada para obter as medidas de espessura, conforme figura 15.

4.4.4 Microscopia óptica confocal

A microscopia confocal (figura 16-a) permite medir a espessura do revestimento a partir do perfil (figura 16-b) em uma região com diferenças de altura (degrau). Para este ensaio foi utilizado o equipamento da marca LEICA modelo DCM8. O degrau em questão foi feito a partir de uma lâmina de vidro posicionada sobre a amostra de silício, durante o processo de deposição, em cada condição. Após a deposição, ao retirar a lâmina de vidro, observa-se uma região com e outra sem revestimento. A interface entre as duas regiões é utilizada como referência para medição da espessura, conforme figura (16-a e b).

Figura 15 – Exemplo de imagem da seção transversal da fratura do filme fino, obtida com a técnica de MEV, com os três valores de espessura



Fonte: Próprio autor, 2016.

4.4.5 Espectroscopia por fluorescência de raios-x (EDS)

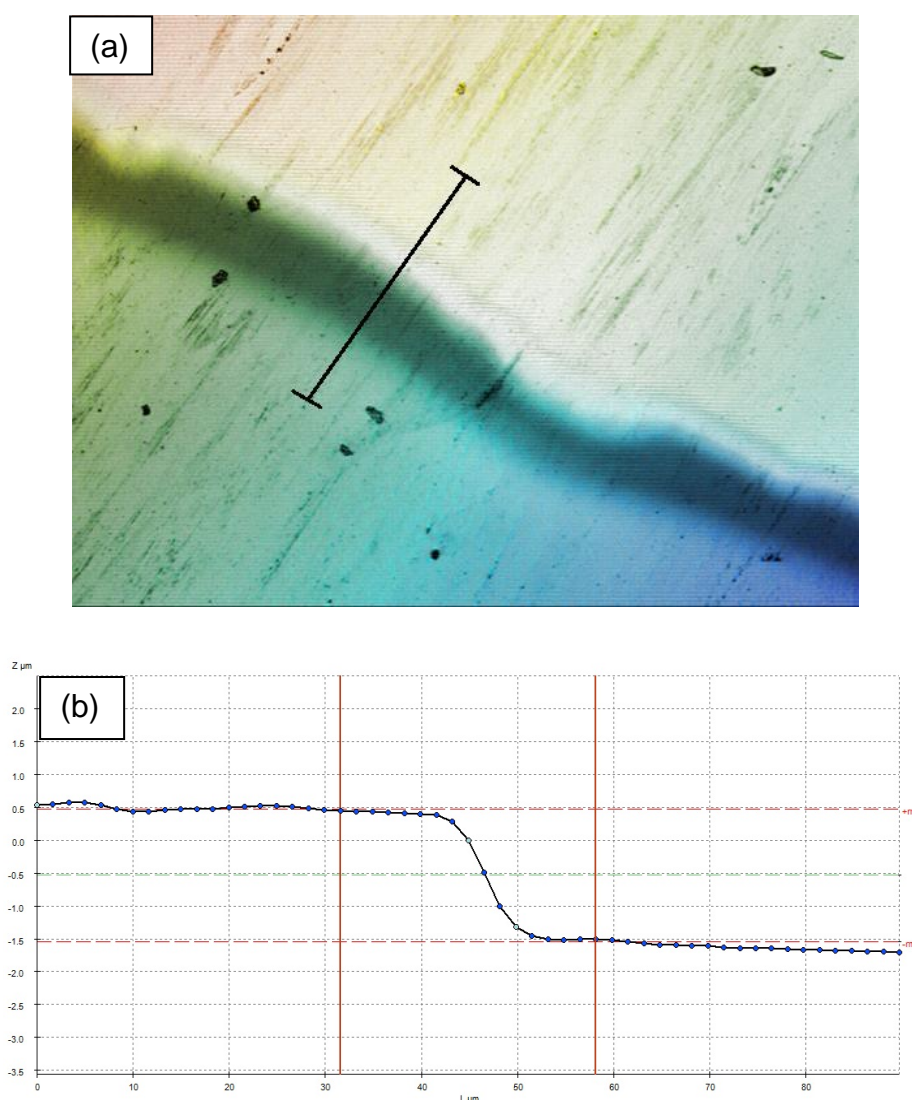
Esta técnica foi utilizada com o intuito de obter a composição química dos revestimentos. Além disso, o equipamento permite medir espessura dos revestimentos. Foram calculados a média dos valores de espessura obtidos via MEV, confocal e EDS. O equipamento utilizado é do modelo EDX-720, da Shimadzu, que permite detectar elementos desde o Na ($z=11$) até U ($z=90$).

4.4.6 Nanoindentação instrumentada

Para determinação da dureza e do módulo de Young dos revestimentos utilizou-se um indentador instrumentado da marca CTR, pertencente ao Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade do Estado de Santa Catarina. Esse equipamento permite aplicação de carga de 1,0 mN à 500 mN e possui um software que registra a profundidade de penetração em função da carga aplicada. A ponta

utilizada é do tipo Berkovich e a profundidade máxima de penetração da ponta de diamante não ultrapassou 10% da espessura do revestimento (LIN-DONG, et al, 2003).

Figura 16 –Método utilizado para medir a espessura dos revestimentos a partir da microscopia confocal. (a) Imagem da superfície evidenciando filme e substrato (b) linha do perfil para obter o valor.



Fonte: Próprio autor, 2016.

Quando as caracterizações são realizadas com penetrador tipo Vickers ou Berkovich os dados obtidos da curva carga/profundidade são analisados utilizando o método proposto por Oliver e Pharr (Oliver e Pharr, 1992) que tem origem no método Doerner e Nix (Doerner e Nix, 1986). A partir da curva de carregamento e

descarregamento (figura 17) determina-se a dureza e o módulo de elasticidade reduzido do conjunto ponta/filme. O módulo de Young do revestimento é obtido a partir módulo reduzido (E^*) utilizando a Equação de Hertz (10):

$$\left(\frac{1-\vartheta}{E}\right) = \frac{1}{E^*} - \left(\frac{1-\vartheta_i^2}{E_i}\right) \quad (10)$$

Sendo:

ϑ o coeficiente de Poisson do material depositado;

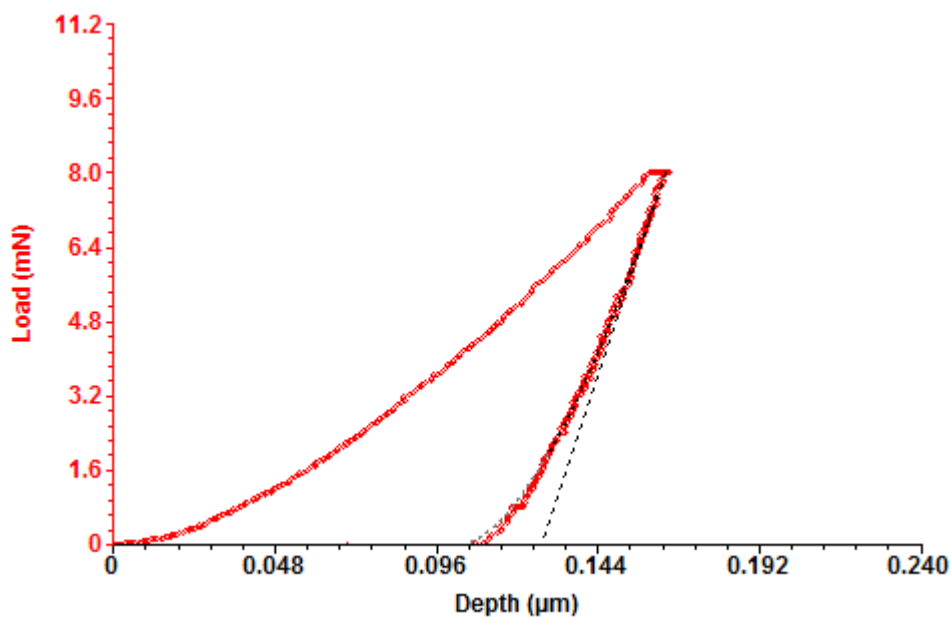
ϑ_i coeficiente de Poisson do penetrador de Diamante;

E^* o módulo de Young reduzido dos revestimentos;

E_i o módulo de Young do penetrador de Diamante;

E o módulo de Young do filme.

Figura 17 – Exemplo de curva de carga x profundidade de penetração obtida no ensaio de nanoindentação instrumentada.



Fonte: Próprio autor, 2016.

4.4.7 Transmitância e influência do substrato nas análises de raios-x

A equação de Beer-Lambert (11) (CULLITY, et al, 2014) é utilizada para calcular a fração de feixes transmitidos e absorvidos.

$$\frac{i}{i_o} = e^{-\mu x} \quad (11)$$

Considerando um feixe com intensidade inicial i_o que atravessa um material de espessura x (no caso o revestimento) que tem um coeficiente de absorção linear μ transmite uma quantidade i de feixes de raios-x. O material em questão é um aço inoxidável e sua composição básica é Fe-Cr-Ni. Sendo assim, o valor de μ é calculado de acordo com a equação 12 (CULLITY, et al, 2014).

$$\mu = \sum \mu_i p \quad (12)$$

Sendo μ_i e p o coeficiente de absorção linear e a fração de cada composto.

4.4.8 FRAÇÃO DE FASES NOS REVESTIMENTOS

A partir dos diagramas de difração de raios-x foram calculadas as áreas dos picos relacionados a cada uma das fases obtidas utilizando o software Origin. Para picos simples foi utilizado o ajuste do tipo Pseudo-Voigt do tipo 2 e para picos sobrepostos o ajuste do tipo Lorentz. O número de interações foi de acordo com a resposta dos resíduos mais próximos do zero. A partir disto foi feita uma estimativa de fração de cada estrutura levando em conta a transmitância calculada pelo método de Beer-Lambert. O cálculo das frações foi feito de acordo com a equação 13, que leva em conta a transmitância.

$$c_x = \left[1 - \left(\frac{i}{i_o} \right) \right] * A_x \quad (13)$$

Sendo: C_x a área da fase x contida no filme;

i/i_o a transmitância do revestimento em questão;

A_x a área de fase x;

com x sendo igual a fase α , γ ou σ .

A soma de $c_\alpha + c_\gamma + c_\sigma$ é a soma total das áreas dos picos de difração.

A partir de C_x , obtido com a equação 13, e a soma das áreas integradas dos picos de difração, pode-se estimar a fração de cada fase no revestimento utilizando a equação 14.

$$F_x = \frac{C_x}{S} \quad (14)$$

Com F_x e C_x sendo a fração e a área da fase x e S a soma total das áreas contidas no filme fino.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Esta seção visa apresentar e discutir os resultados obtidos nos ensaios de caracterização apresentados na seção anterior. Estes serão apresentados em 5 itens, sendo 5.1 Efeito da densidade de potência, 5.2 Efeito da porcentagem de N₂, 5.3 Efeito da frequência de pulso, 5.4 Análise química e 5.5 Falhas nos revestimentos.

5.1 EFEITO DA DENSIDADE DE POTÊNCIA

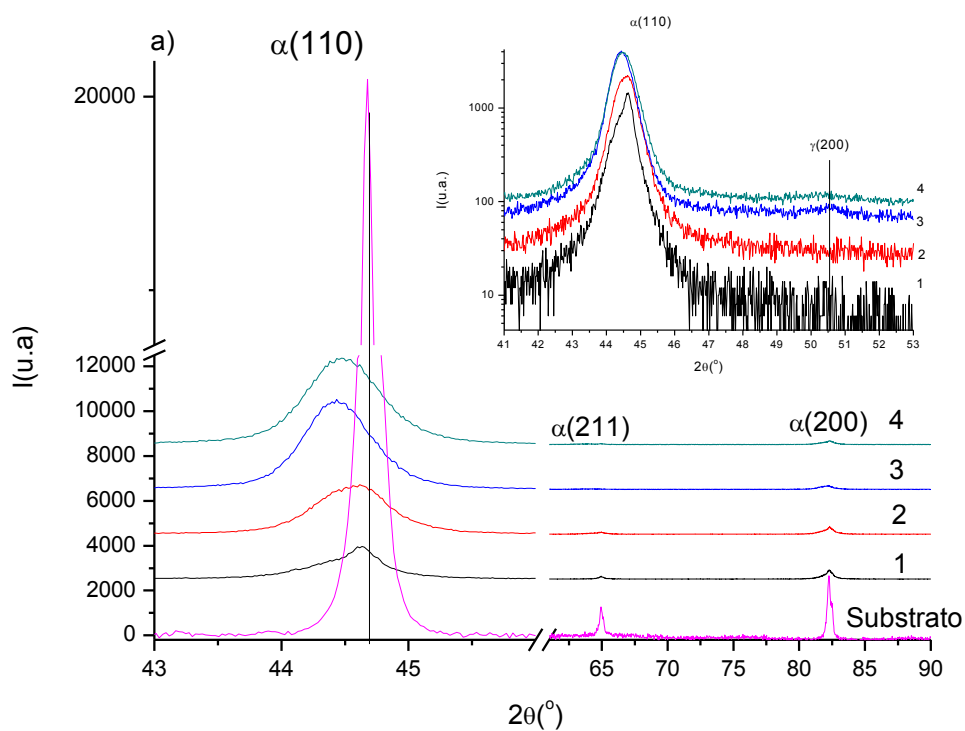
As amostras 1 a 4 foram depositadas nas mesmas condições, alterando apenas a densidade de potência aplicada ao catodo. A diferença no tempo de deposição teve o intuito de manter a espessura em um valor suficiente para as análises de indentação e difração de raios-X.

Tendo em vista que um dos substratos utilizados foi o aço carbono AISI 1045 com estrutura ferrítica, a diferença de intensidade do pico do substrato nos 4 ensaios se deve a espessura do filme fino depositado, sendo assim, o pico em questão é uma sobreposição do pico do revestimento e do substrato. A diferença nos valores de espessura tem relação com a quantidade de feixes transmitidos pelo revestimento (transmitância).

Não foram observadas diferenças nas fases formadas nos revestimentos, conforme figura 18 (YOO, et al, 2002; IDIRI, et al, 1999). O filme contém uma mistura da fase ferrita e com o início do crescimento da fase austenita (Detalhe na Figura 18) que é possível observar somente alterando a escala da intensidade para logarítmica. O início do crescimento da fase ferrita é relacionado com uma série de variáveis: a razão entre Cr e Ni no alvo utilizado, condições de deposição fora do equilíbrio (como por exemplo processos PVD em temperatura ambiente) e a razão de energia de interface entre a fase α e vapor ser menor que a da fase γ e vapor (MALAVASI, et al, 1987). Para a formação da fase γ a porcentagem de níquel no alvo utilizado é um fator importante. Malavasi, et al, 1987, realizou um estudo que visa avaliar a composição química de cada fase em um revestimento duplex utilizando espectroscopia Mössbauer. No mesmo revestimento, a concentração de Níquel para a fase γ foi de 32,9% e para a fase α 28,2%. Esta diferença de concentração de Ni justifica a migração de átomos por difusão de superfície, mesmo que o processo seja executado em temperatura ambiente (INOUE, et al, 2002). O modelo de Davis e Vanderslice

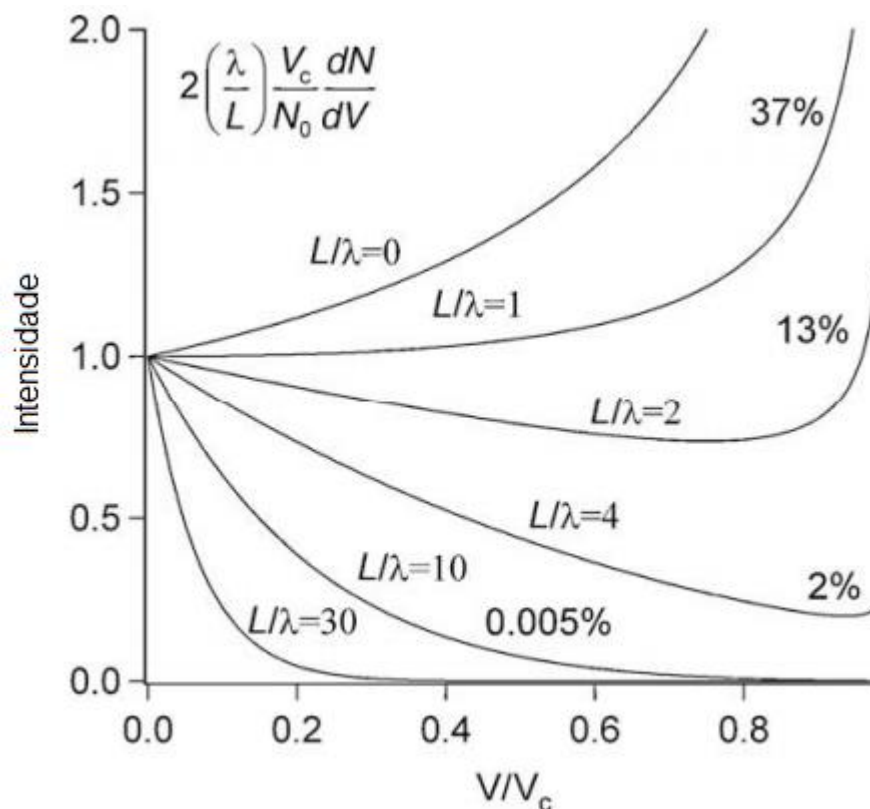
mostra como atua a distribuição de energia dos íon na baina catódica, conforme figura 19. Sendo L a espessura da baina, λ o livre caminho médio, N_0 o número de íons saindo da região luminescente negativa, V a tensão aplicada ao catodo e V_c a tensão na transição entre a baina catódica e o espaço escuro de Faraday. Utilizando o valor experimental de $L/\lambda = 25$, pode-se concluir que nenhum íon colide na superfície do alvo com energia igual à aplicada ao alvo (DAVIS E VANDERSLICE, 1963).

Figura 18 – Resultado de difração de raios-x das amostras 1 a 4 obtidas variando a densidade de potência.



Fonte: Próprio autor, 2016.

Figura 19 – Distribuição de energia calculada para vários valores de L/λ . As porcentagens à direita são referentes a proporção de íons que não sofrem nenhuma colisão.



Fonte: Adaptado de DAVIS E VANDERSLICE, 1963.

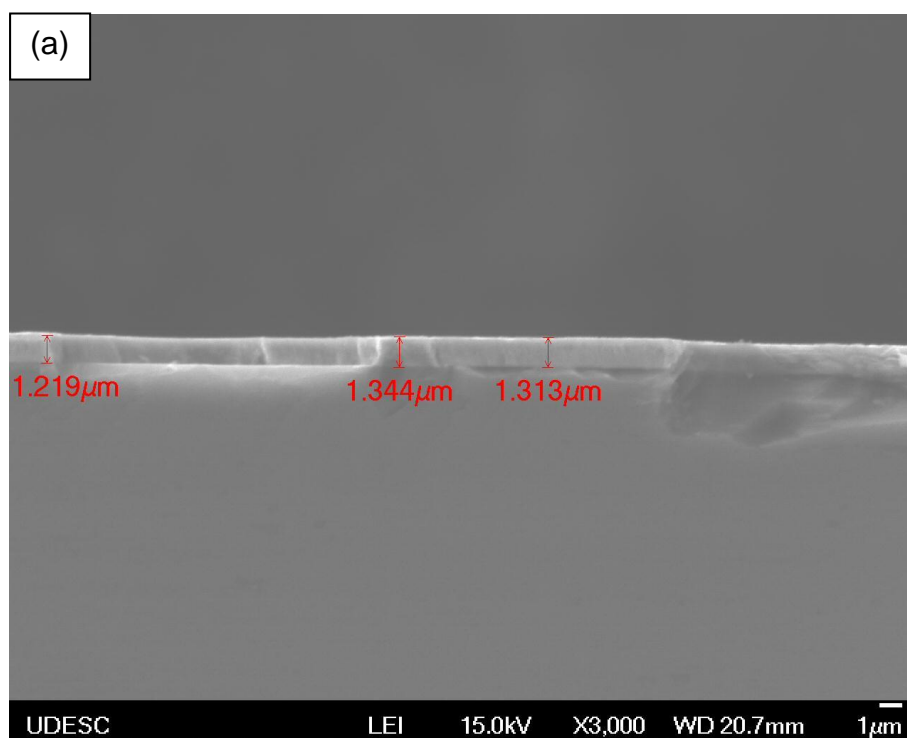
A microscopia eletrônica (figura 20) foi utilizada para medir as espessuras dos revestimentos, sendo que estes valores são mostrados na tabela 5. Observa-se que eles tendem a crescer a medida com que se aumenta a densidade de potência aplicada ao cátodo. É possível observar um comportamento linear neste crescimento (OZIMEK, et al, 2016). Isso se deve ao fato de que uma maior densidade de potência aumenta a taxa de ionização no plasma e incidência de íons colidindo na superfície do alvo. Este aumento é responsável pela maior quantidade de átomos arrancados da superfície do alvo e que vão condensar posteriormente sobre a superfície das amostras e paredes internas do reator formando o revestimento. A figura 21 apresenta os valores da taxa de deposição em função da densidade de potência aplicada ao catodo nas condições de 1 a 4.

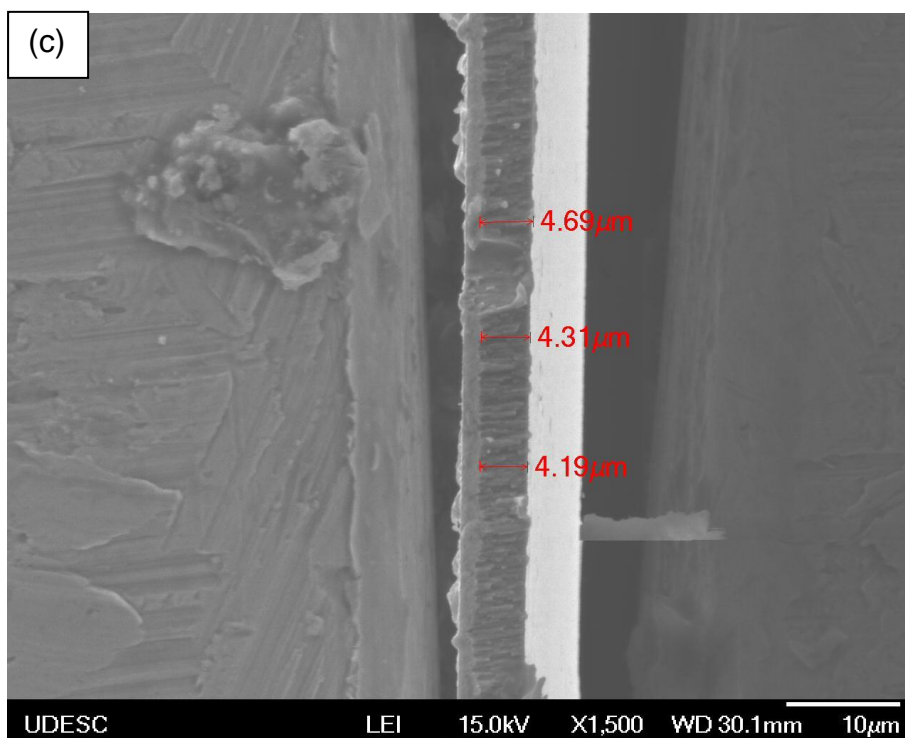
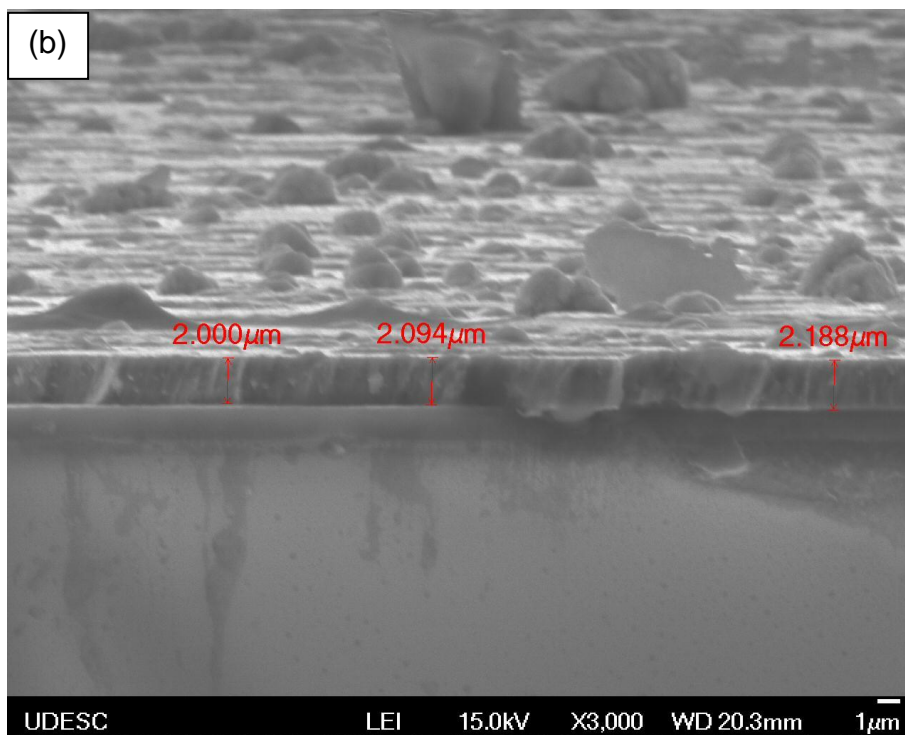
Tabela 5: Espessura das amostras obtidas via MEV e transmitância calculadas a partir da equação de Beer-Lambert.

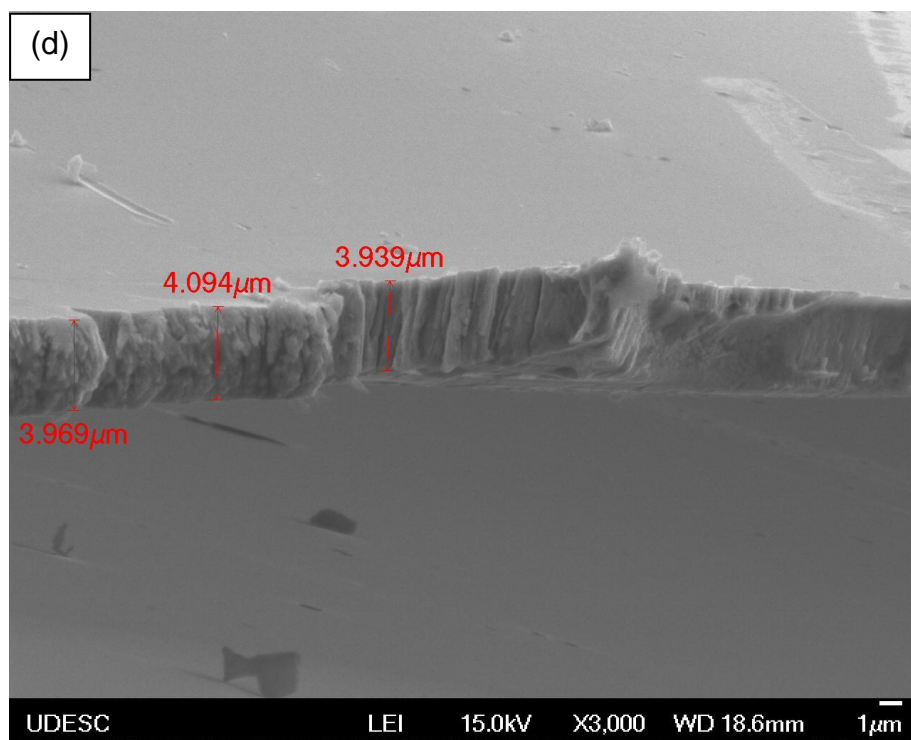
Amostra	Espessura média (μm)	i/i_0
1	1.29 ± 0.03	0,77
2	2.09 ± 0.05	0,65
3	4.4 ± 0.1	0,40
4	4.00 ± 0.08	0,44

$$\mu_{\text{Fe}} = 2405.07 \text{ cm}^{-1} ; \mu_{\text{Ni}} = 441.22 \text{ cm}^{-1} ; \mu_{\text{Cr}} = 1784.23 \text{ cm}^{-1} ; \lambda = 1.5406 \text{ \AA}$$

Figura 20 – Método utilizado para medir espessura dos revestimentos das amostras (a) 1 (b) 2 (c) 3 e (d) 4.



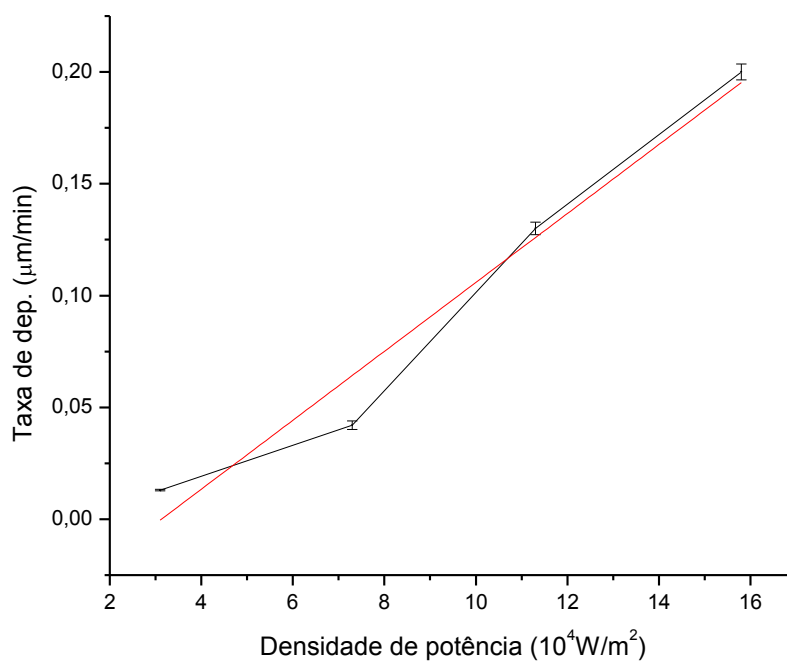




Fonte: Próprio autor, 2016.

Figura 21–Taxa de deposição obtida para as amostras 1 à 4 com diferentes densidades de potência.

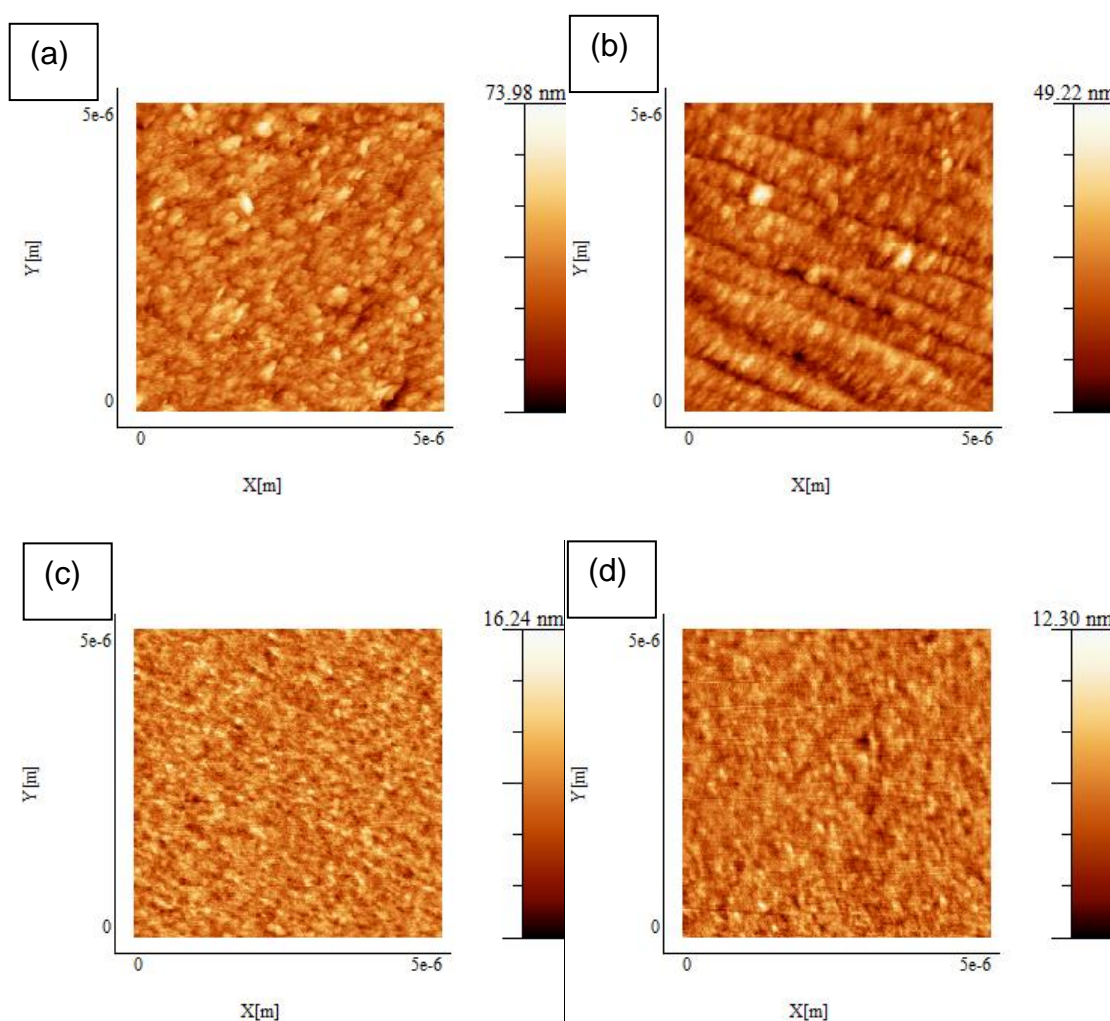
Em vermelho a aproximação linear.



Fonte: Próprio autor, 2016.

A partir da técnica de AFM foram produzidas imagens da superfície do revestimento com o objetivo de investigar a influência da densidade de potência nos valores da rugosidade S_a e S_q , conforme figura 22.

Figura 22–Topografia dos filmes depositados sobre aço carbono AISI 1045 das amostras (a) 1, (b) 2, (c) 3 e (d) 4.

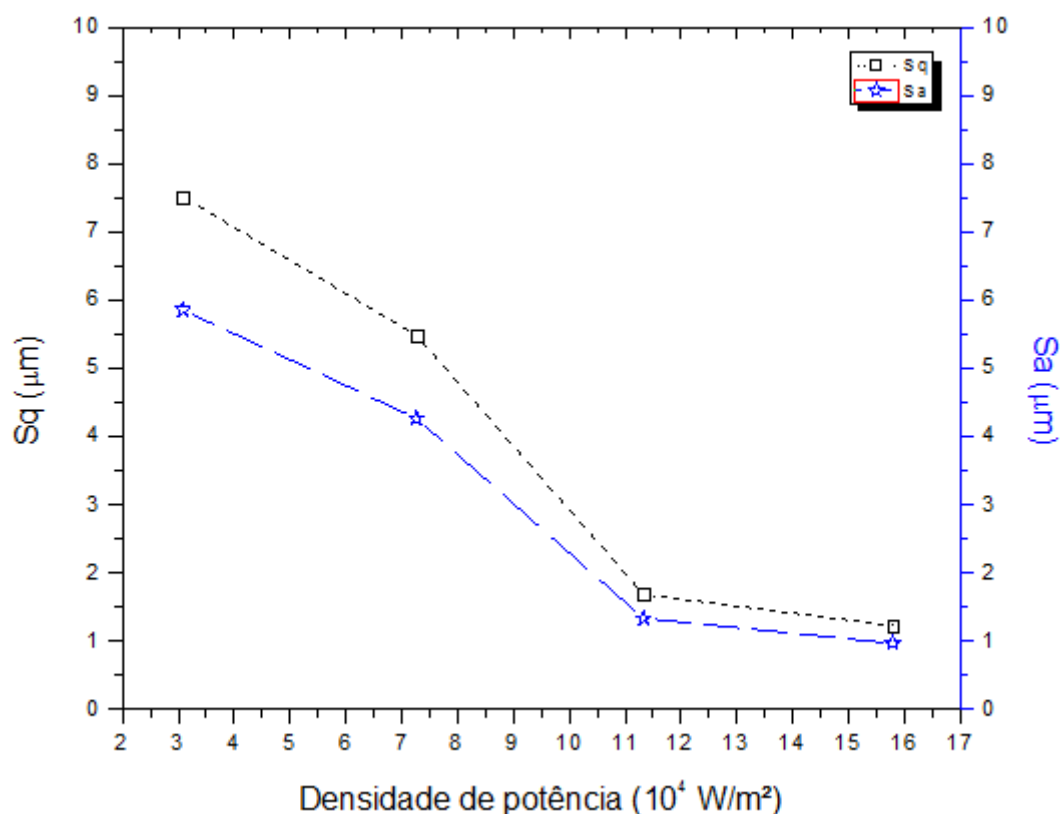


Fonte: Próprio autor, 2016.

É possível observar que a medida que se aumenta a densidade de potência, a rugosidade, S_a e S_q da superfície do revestimento diminui drasticamente como mostra a figura 23. Em baixas densidades de potência, na ordem de 13 kW/m^2 (YONGZHONG et al., 2009), o filme tende a crescer em três dimensões, na forma de ilhas, tornando

a superfície irregular. Para valores maiores (acima de 33 kW/m^2), o crescimento tridimensional deixa de ser preferencial, dando espaço para um crescimento do tipo bidimensional, na forma de camadas. Este tipo formação tende a favorecer uma superfície mais homogênea, diminuindo defeitos superficiais e, como consequência, diminuindo o valor da rugosidade (YONG-ZHONG, 2008).

Figura 23– Média e valor quadrático médio da rugosidade das amostras 1 a 4.



Fonte: Próprio autor, 2016.

O ensaio de indentação instrumentada possibilitou obter os valores de dureza e do módulo de Young dos revestimentos obtidos via TMS. A tabela 7 mostra os valores obtidos destas grandezas.

Tabela 7: Dureza e módulo de Young das amostras 1 à 4 e do aço inoxidável AISI 316.

Amostra	Dureza (GPa)	Módulo de Young (GPa)
1	8.6 ± 0.4	195 ± 12
2	$9.7 \pm 0,5$	218 ± 16
3	$10.1 \pm 0,5$	212 ± 10
4	$10.1 \pm 0,6$	194 ± 6
AISI 316	$3,8 \pm 0,3$	218 ± 20

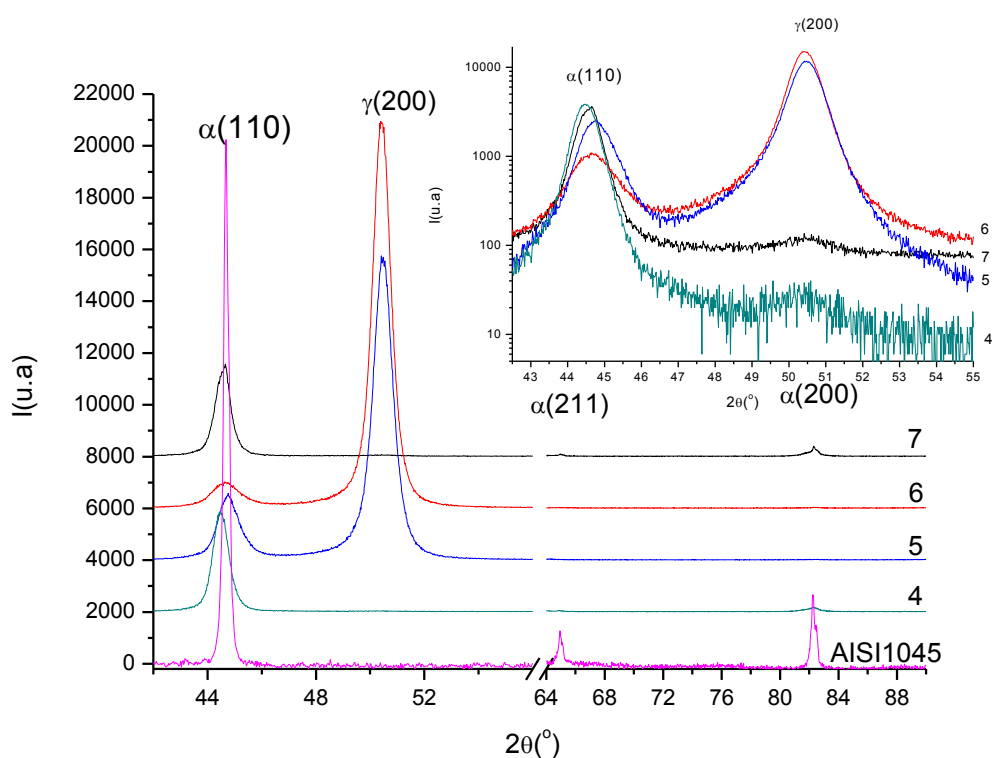
A densidade de potência aplicada ao alvo é uma das variáveis de processamento que é responsável pelo controle da taxa de crescimento do filme e pela quantidade de energia com o qual as partículas chegam na superfície do substrato. Partículas mais energéticas que atingem a superfície do filme tendem a torna-lo mais cristalino (picos mais intensos), como mostra o difratograma da Figura 18, sendo um dos motivos para o aumento no valor da dureza. Além disso, a potência é responsável pelo tamanho de cristalito, que tendem a crescer proporcionalmente com a grandeza em questão (LE, et al, 2010). Isso explica o aumento na dureza do filme em comparação ao aço AISI 1045. Não foram reportadas diferenças significativas no módulo de Young medido, os valores são estatisticamente iguais ao do aço AISI 1045. Isto é compatível com o fato que a densidade de potência não altera a composição química do filme e a fase formada no filme e, portanto, o parâmetro de rede do reticulado cristalino.

5.2 EFEITO DA PORCENTAGEM DE N₂ NA ATMOSFERA DE DEPOSIÇÃO.

Os resultados de difração de raios-X (figura 24) mostram que aumentando a porcentagem de N₂ na atmosfera de deposição, de 15 à 25 %, verifica-se que a austenita se forma em maior quantidade no revestimento. Além disso, é possível verificar que os picos de ferrita encontrados nestas amostras são uma sobreposição entre picos do substrato e do revestimento, que resulta em um alargamento do pico quando a varredura angular não é suficiente para resolver estes, apresentando um pequeno deslocamento. A amostra 7 foi depositada em uma atmosfera altamente reativa (75% de N₂), que resultou em uma espessura muito fina, fazendo com que praticamente todas as ondas eletromagnéticas sejam transmitidas, durante a análise,

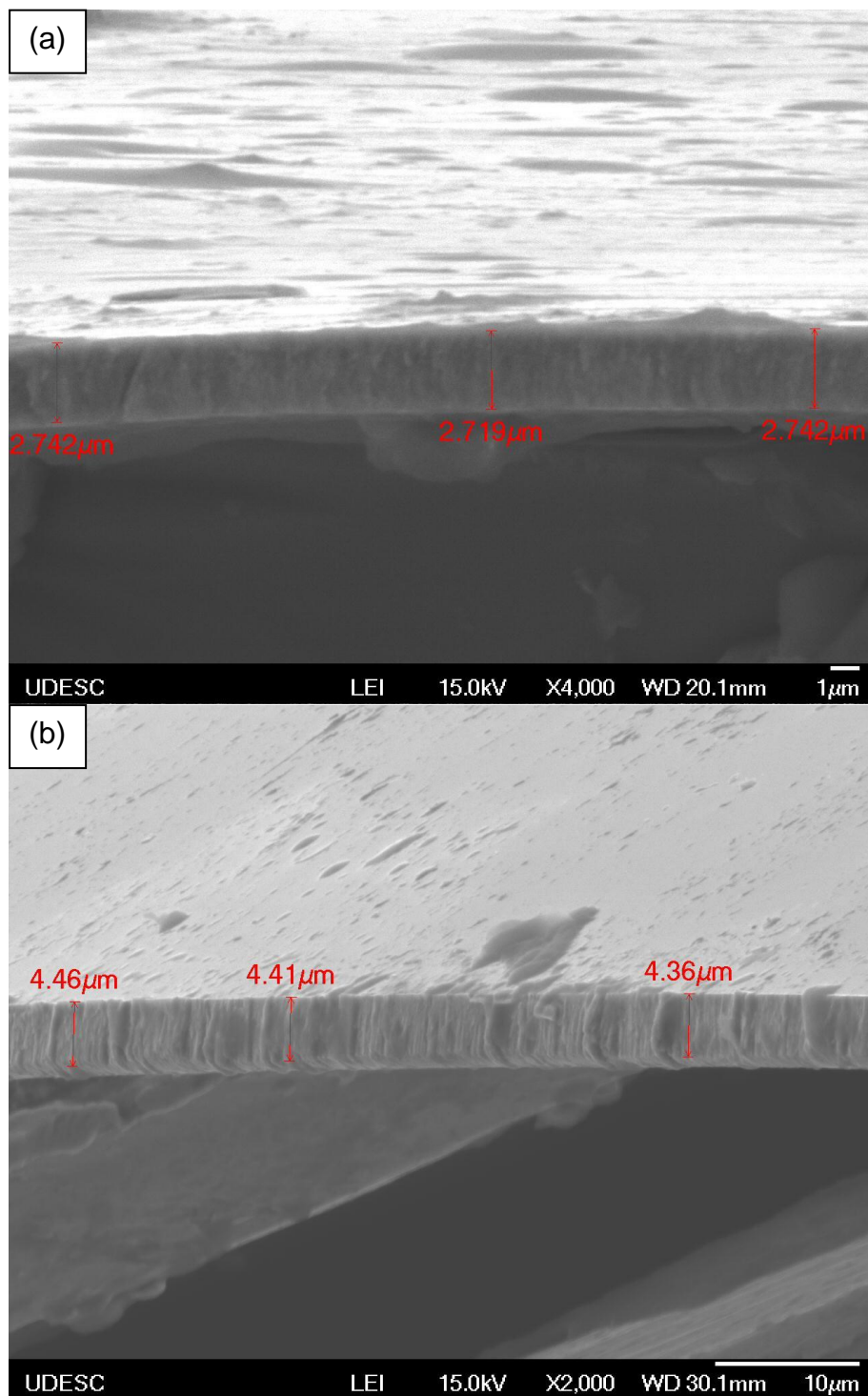
ao substrato, revelando o pico do substrato (ferrítico) e um pequeno pico de austenita. A tabela 8 apresenta os resultados obtidos das espessuras (figura 25) e a transmitância do filme. A técnica de Confocal e EDS (figura 26) se tornaram mais adequadas para a medição da amostra 7. As taxas de deposição das amostras 4 à 7 estão apresentadas na figura 27.

Figura 24 – Resultados de difração de raios-x das amostras 4 a 7 com diferentes concentrações de N_2 na atmosfera de deposição



Fonte: Próprio autor, 2016.

Figura 25 – Método utilizado para medir a espessura das amostras (a) 5 e (b) 6.



Fonte: Próprio autor, 2016.

Tabela 8: Espessura obtida, técnica utilizada para medição e transmitância das amostras 4 a 7.

Amostra	Espessura média (μm)	Técnica utilizada	I/I ₀
4	4.00±0.08	MEV + Confocal + EDS	0,44
5	4.41±0.03		0,40
6	2.73±0.01		0,57
7	0.33±0.03	Confocal + EDS	1,0

$$\mu_{\text{Fe}} = 2405.07 \text{ cm}^{-1}; \mu_{\text{Ni}} = 441.22 \text{ cm}^{-1}; \mu_{\text{Cr}} = 1784.23 \text{ cm}^{-1}; \lambda = 1.54 \text{ \AA}$$

Ainda com relação à condição de deposição 7, apesar do tempo de deposição ser maior que dos outros ensaios, verifica-se que a amostra teve uma espessura muito pequena. Altas concentrações de N₂ na atmosfera de deposição (75%N₂) tornam o ambiente altamente reativo. O fenômeno de *sputtering*, na superfície do alvo, torna-o propício para novas reações químicas. Este fenômeno é chamado de envenenamento e traz uma série de complicações durante o processo, tais como alteração da composição química do filme ao longo da espessura. Uma outra consequência é a taxa de deposição, que tende a diminuir abruptamente (BARANOWSKA et al, 2013). A rigidez dielétrica torna-se muito elevada, fazendo com que a potência aplicada ao cátodo reduza a taxa de sputtering, quando comparado com menores concentrações de N₂.

Figura 26 – Resultado de EDS para medir a espessura da amostra 7.

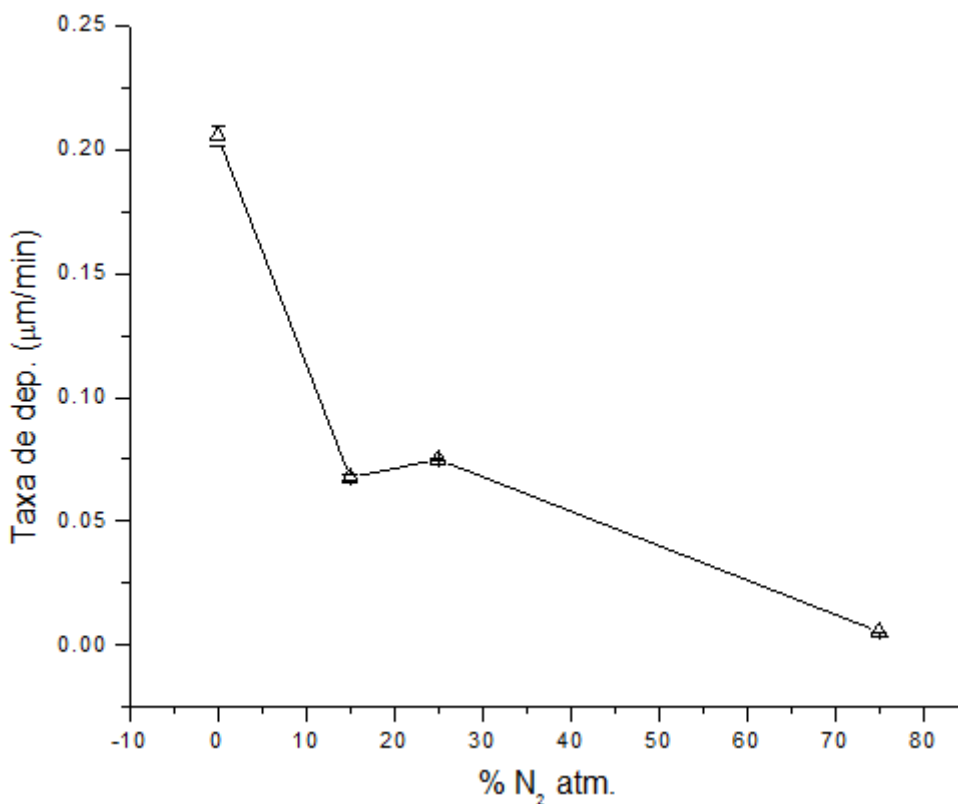
```

Sample : Amostra 7
Operator:
Comment : Plasma
Group   : Filme_Cr_Ni_Fe_Cr_Ag
Date    : 2016-11-01 15:28:27
Quantitative Result
-----
Analyte          Result          [3-sigma] Proc.-Calc. Line   Int. (cps/uA)
-----
====[No. 1 Layer]====< Layer1 >=====
Layer1           0.330 um
Cr               16.621 %
Fe               68.323 %
Ni               9.482 %
Mn               3.317 %
Mo               2.257 %
====[Base]=====< Base >=====
Si               0.000 %
[-----] Fix
[-----] Total
[ 0.133] Quan-FP   CrKa      9.2207
[ 0.258] Quan-FP   FeKa     42.0933
[ 0.093] Quan-FP   NiKa      5.7525
[ 0.052] Quan-FP   MnKa      1.9128
[ 0.101] Quan-FP   MoKa      0.8162

```

Fonte: Próprio autor, 2016.

Figura 27: Taxas de deposição das amostras 4 a 7 em função do teor de N_2 na atmosfera de deposição.



Fonte: Próprio autor, 2016.

A tabela 9 apresenta os valores de dureza e do módulo de Young obtidos via indentação. A amostra 7 não foi possível caracterizar mecanicamente devido ao fato de que mesmo aumentando o tempo de deposição, sua espessura não foi suficiente para caracterizá-la utilizando o indentador. Neste caso a profundidade máxima da ponta de diamante ultrapassaria o limite de 10% da espessura e a medida teria uma contribuição do revestimento e do substrato (dureza composta).

Tabela 9: Dureza e módulo de Young das amostras 4 a 7.

Amostra	Dureza (GPa)	Módulo de Young (GPa)
4	$10.1 \pm 0,6$	194 ± 6
5	$8.4 \pm 0,4$	166 ± 10
6	$7.3 \pm 0,5$	166 ± 15
7	-	-

Pelos difratogramas de raios-X da figura 24 é possível observar que aumentando a concentração de nitrogênio (15% e 25% na atmosfera de deposição), tem-se uma maior quantidade de austenita do que ferrita. Isso se deve a incorporação de nitrogênio na estrutura do revestimento, tornando a fase em questão estável em temperatura ambiente. Da literatura sabe-se que a austenita tem excelentes propriedades relacionadas a resistência a corrosão, porém, uma menor dureza e módulo de Young quando comparada com a ferrita (DOMÁKOVÁ, et al, 2014). A movimentação de discordâncias tem relação com os planos de maior densidade, afetando os valores de dureza. A fase γ do aço inoxidável tem estrutura cúbica de face centrada com três direções preferenciais de escorregamento e quatro planos de maior densidade e a fase α conta com duas direções de escorregamento e 6 planos mais compactos. Apesar da diferença, a austenita necessita de uma energia de ativação menor para que ocorra movimentação de discordâncias, tornando-a mais susceptível a deformações plásticas. Em temperatura ambiente o principal nanomecanismo de deformação plástica é a movimentação e multiplicação de discordâncias (ANTUNES, et al, 2011). A consequência deste fenômeno é a baixa dureza da fase austenita, se comparada com a ferrita, devido os planos não serem tão compactos como no ferro- γ (PADILHA, 2000). Além disso, é possível observar pela tabela 10 que a quantidade da fase ferrita diminui para maiores concentrações de N_2 , mesmo não levando em conta a contribuição do substrato nos gráficos de difração de raios-X. O módulo de Young tem relação com a alteração do espaçamento interatômico do material quando sujeito a uma tensão. Para materiais com maior empacotamento atômico, o módulo de Young diminui (BOUBEKER, et al, 2000). Para a austenita tem-se como fator de empacotamento atômico o valor de 0,74 e para a ferrita 0,68. Pode-se desta forma concluir que o módulo de Young de α é maior que o de γ , como mostra o resultado.

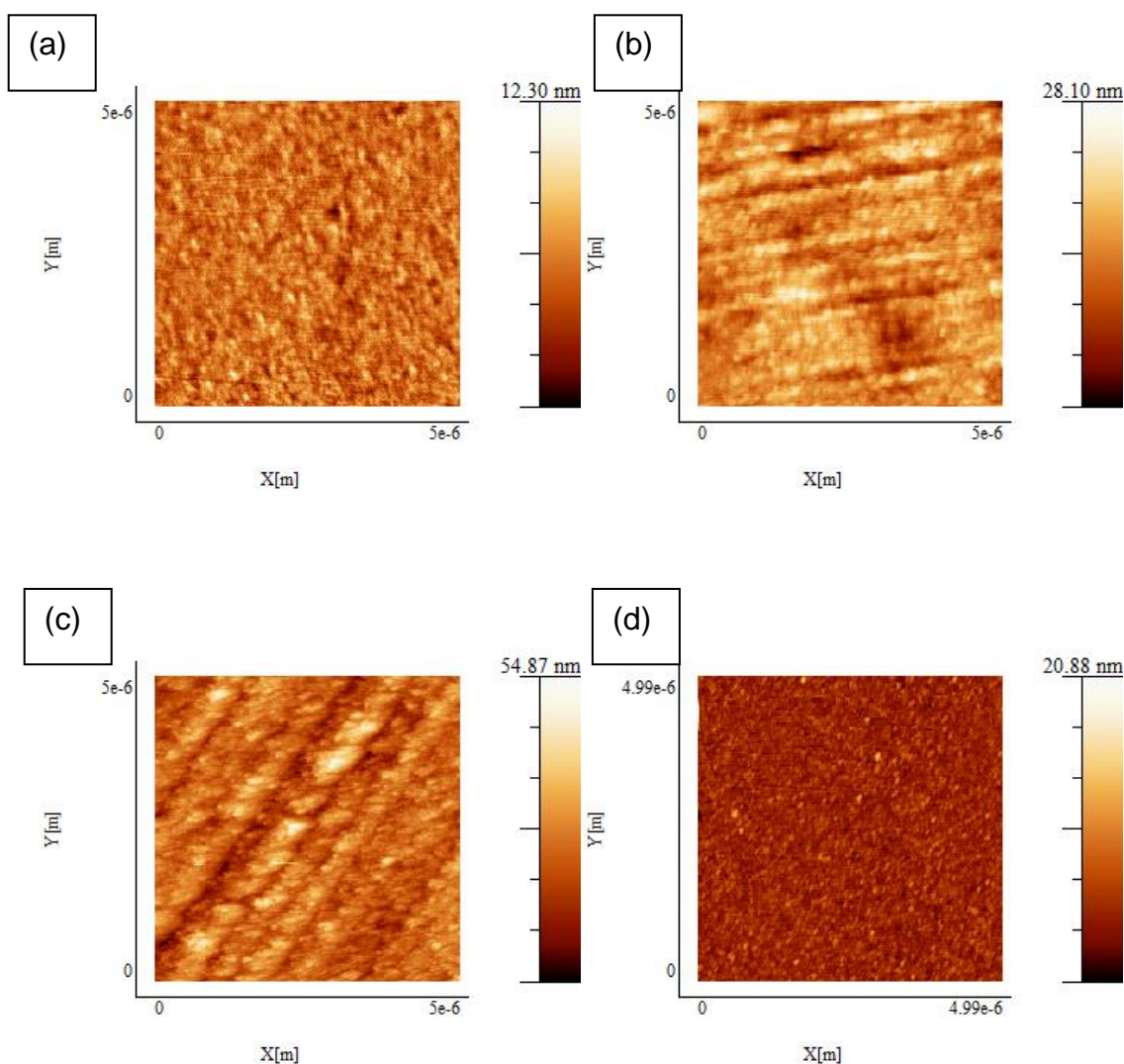
Tabela 10: Parâmetros utilizados para estimar a fração das fases.

Amostra	C_α (u.a)	C_γ (u.a)	S(u.a)	Fração de Ferrita*	Fração de Austenita*
4	-	-	-	1,0	0
5	2781,2	9685,0	12466,2	0,22	0,78
6	1998,0	8325,3	10323,3	0,19	0,81
7	-	-	-	-	-

* Estima-se um erro de 5% no valor do cálculo das fases.

Para os parâmetros de superfície do revestimento (figura 28), é possível observar um aumento no valor da rugosidade para a deposição com 15% de N_2 na atmosfera de deposição. Este valor tende a diminuir a medida que se aumenta a concentração de gás reativo na atmosfera de tratamento durante o processo de recobrimento (figura 29). Este efeito é atribuído ao fluxo de íons e a densidade da descarga luminescente, que tem grande importância na modificação da superfície do filme fino durante o crescimento (GOLDENBERG, et al, 2012). A amostra 5 tem o início da formação de austenita, tornando o revestimento multi-fase. Este fenômeno também está associado ao aumento de rugosidade para a amostra 5, que tende a diminuir com o decréscimo da fração de ferrita.

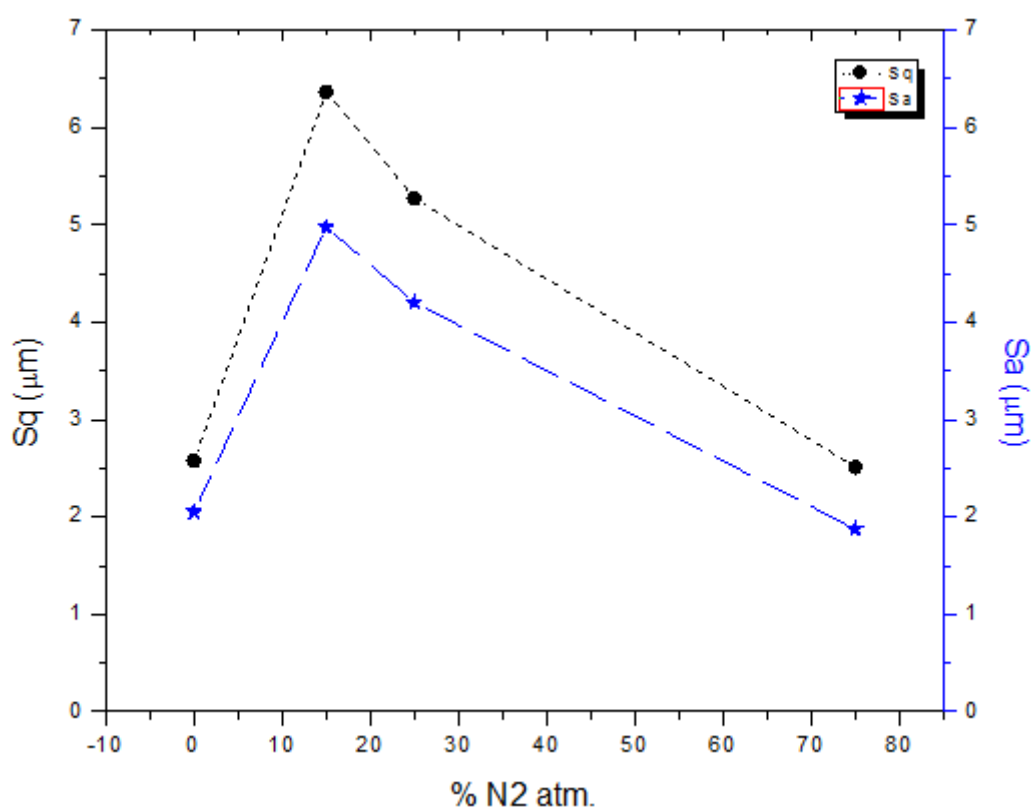
Figura 28 – Rugosidade das amostras (a) 4, (b) 5, (c) 6 e (d) 7.



Fonte: Próprio autor, 2016.

Com grandes quantidades de N contido no revestimento, é possível obter uma variação da fase austenita, chamada de austenita expandida. Nos resultados deste trabalho não foi observada a presença desta estrutura. Isso se deve ao fato de que a quantidade de N contido no revestimento não é suficiente para causar esta expansão. Uma maneira de aumentar esta quantidade é aplicando uma tensão de polarização nas amostras durante a deposição do filme fino (DAHN e DEARNLEY, 2000).

Figura 29 – Média e valor quadrático médio da rugosidade das amostras 4 a 7 depositadas com diferentes concentrações de N₂.



Fonte: Próprio autor, 2016.

5.3 EFEITO DA FREQUÊNCIA DE PULSO DURANTE A DEPOSIÇÃO DOS REVESTIMENTOS

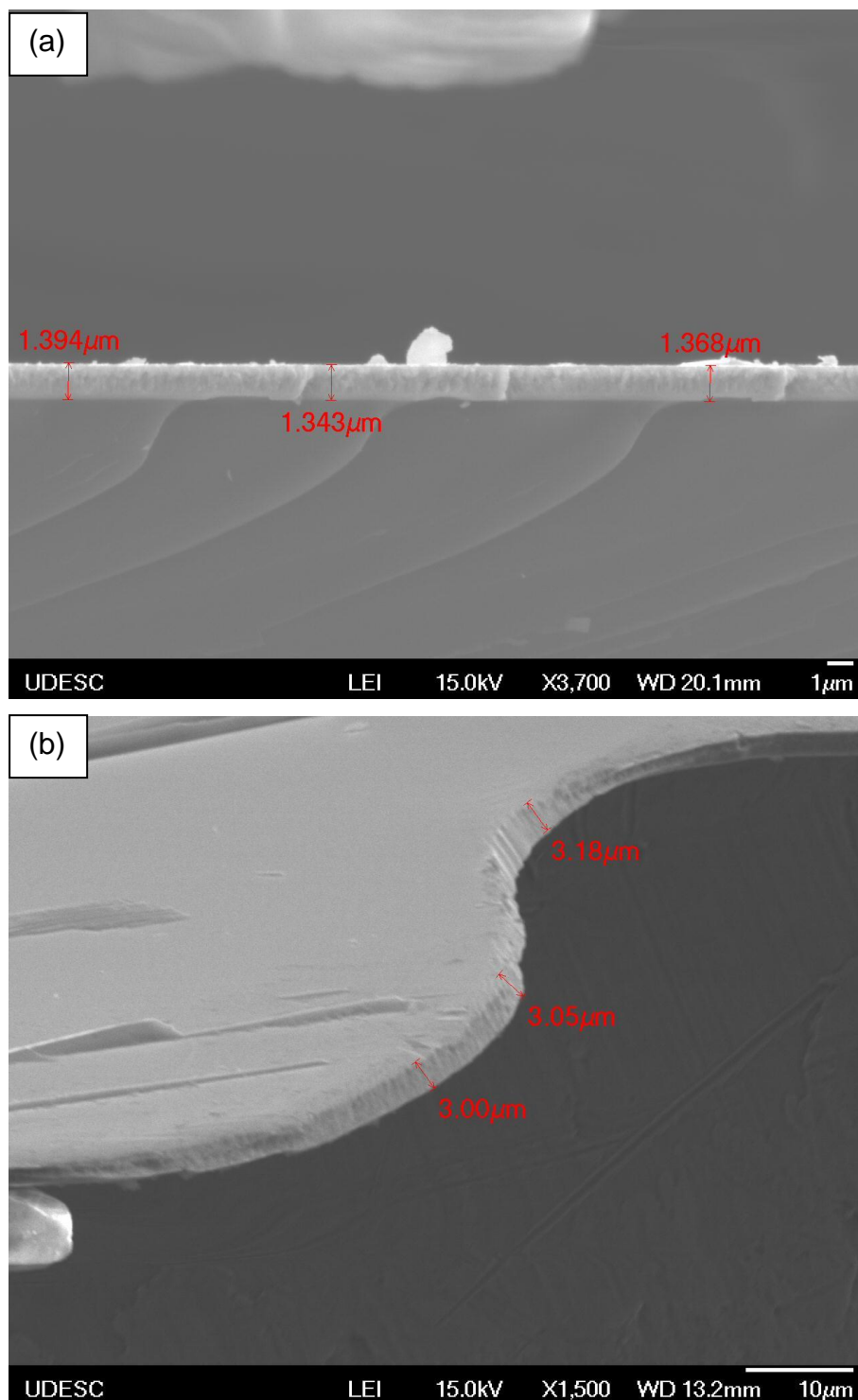
Foram feitas deposições variando a frequência de 0 (CC), 50, 150, 250 e 350 kHz para as amostras 8, 9, 10, 11 e 12, respectivamente. O tempo de tensão reversa aplicado foi o valor comum para todas as frequências, ou seja, 1.1 μ s e a temperatura de 400 °C.

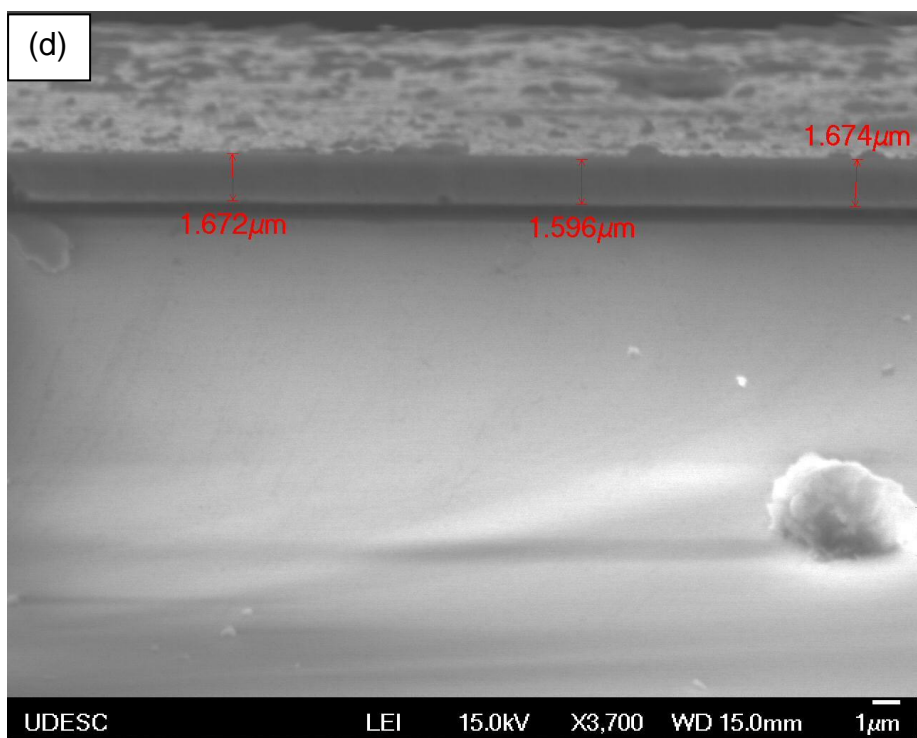
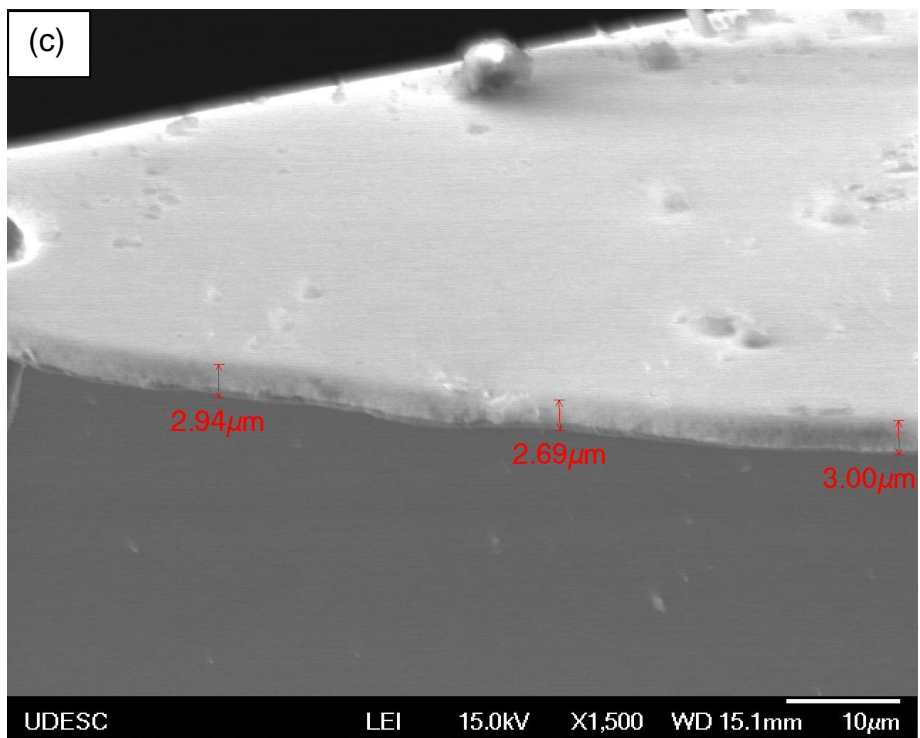
Os ensaios de difração de raios-X realizados foram analisados da mesma maneira que para as outras amostras, ou seja, leva-se em conta a transmitância do filme para se levar em consideração a influência do substrato nos resultados obtidos. Desta forma, na tabela 11, são apresentados os valores das espessuras medidas e a transmitância do filme. Foi utilizada a técnica de MEV para obtenção dos resultados de espessuras, conforme figura 30.

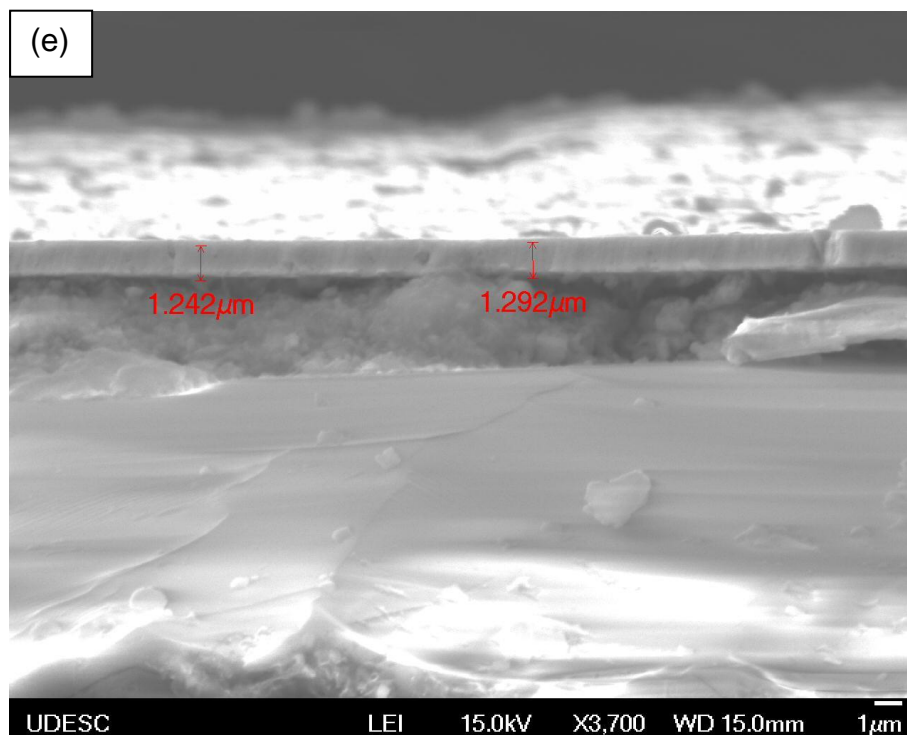
Tabela 11: Espessura média e transmitância da camada das amostras 8 a 12.

Amostra	Espessura média (μ m)	i/i ₀
8	1,37 \pm 0.01	0,75
9	3,08 \pm 0.07	0,53
10	2,88 \pm 0.15	0,55
11	1,73 \pm 0.07	0,70
12	1,22 \pm 0.04	0,78

Figura 30 – Imagens de MEV utilizadas para a obtenção da espessura dos revestimentos nas amostras (a) 8, (b) 9, (c) 10, (d) 11 e (e) 12.







Fonte: Próprio autor, 2016.

Para a amostra 8 (tensão contínua) observa-se a presença de austenita em pequena quantidade conforme resultados de difração de raios-X apresentado na figura 31. A temperatura de deposição é um ponto importante quando se trata de estabilização desta fase (CHILDRESS et al., 1988). As espécies adsorvidas na superfície do material têm maior energia e maior mobilidade atômica, influenciando assim na fase a ser formada. Para temperaturas do substrato mais elevadas, entre 360°C e 500°C, a quantidade de austenita aumenta (DAHLGREN et al, 1970). Para reações do estado sólido, como no caso de filmes depositados por processos PVD, as barreiras cinéticas de estabilização de equilíbrio são menores. Além disso, existem duas condições para que a estrutura cristalina do filme depositado seja igual ao do alvo: 1- A diferença de energia livre da superfície do substrato seja igual a da superfície do alvo e 2- A estrutura cristalina do substrato não influencie no crescimento do revestimento. (DAHLGREN, 1970).

Os resultados obtidos a partir da difração de raios-x (figura 31) mostram formação da fase σ , diferente dos apresentados para as amostras obtidas variando a densidade de potência (amostras 1 a 4) e variando a concentração de N_2 na atmosfera de deposição (amostras 4 a 7). A energia das espécies atômicas pulverizadas da

superfície do alvo também é responsável pelo tipo de estrutura cristalina formada no filme. MALAVASI, et al, 1987, mostra que a fase σ aparece somente em aços inoxidáveis austeníticos sujeitos a recozimentos em temperatura acima de 600°C. A deposição por *sputtering* cria condições de mobilidade atômica na qual esta fase possa se formar em temperaturas mais baixas que tenham: 1- A presença de núcleos da fase ferrita, que é metaestável neste caso, crescendo e favorece o crescimento e nucleação da fase σ , 2- Que esta nova estrutura seja da família das fases de Frank-Kasper, que são consideradas o maior grupo de compostos intermetálicos com estrutura cristalina tetraédrica, (FRANK E KASPER, 1959, YE E KUO, 1984) que aparecem frequentemente em condições de não equilíbrio. Além disso, é reportado que a precipitação da fase σ pode ser associada aos elementos formadores desta estrutura cristalina (Cr, Mo e Si) e pobre em elemento que podem dificultar a precipitação (C, N e Ni) (VILLANUEVA et al, 2006) e (PADILHA e RIOS, 2002). Tendo em vista que a composição química do alvo em questão tem uma quantidade maior de Ni do que de Cr, essa transformação também é associada à reação eutetóide do tipo $\alpha \rightarrow \sigma + \gamma$, explicando a estrutura duplex com precipitados de σ . Sendo assim, pode-se dizer que a frequência de pulso fornece energia suficiente para que a fase σ fique estável nesta temperatura, em especial em 150kHz, conforme difração de raios-X, mostrada na figura 31. A distribuição de energia para a frequência de 100 kHz (que esta relativamente próxima de 150 kHz) com ciclo de trabalho de 50% apresenta três distribuições de energias para os íons (VORONIN, et al, 2007):

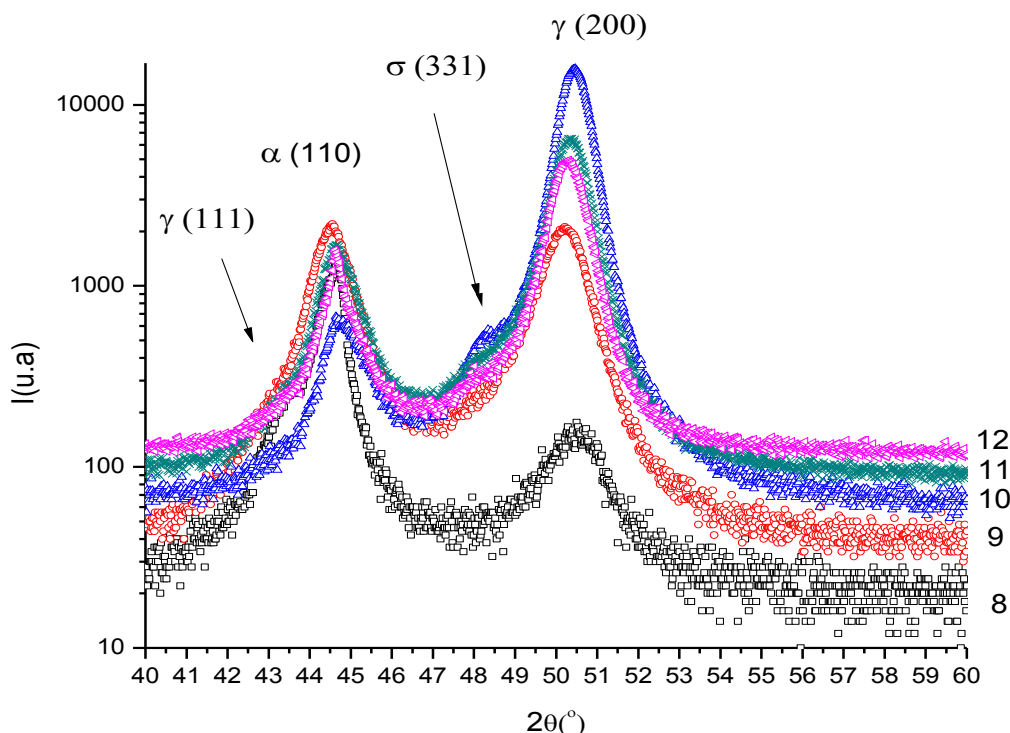
1- No pulso ligado é criado uma população de íons com energia similar ao processo com corrente contínua e esta energia varia de 2 a 5 eV;

2- Durante o estado estacionário do pulso desligado outro grupo de íons é formado. Esta formação se deve ao potencial de plasma se encontrar em valores um pouco acima do potencial aplicado ao alvo. A faixa de energia varia de 20 a 25 eV;

3- Durante o período de sobretensão positiva (o retorno do pulso negativo ao pulso positivo) o potencial de plasma e o potencial de alvo atinge dezenas a centenas de Volts, favorecendo a formação de íons de alta energia (MISINA, et al, 2003).

Sendo assim, a distribuição de energia para esta frequência cria condições favoráveis para a precipitação da nova fase, que necessita de altos valores de energia e mobilidade.

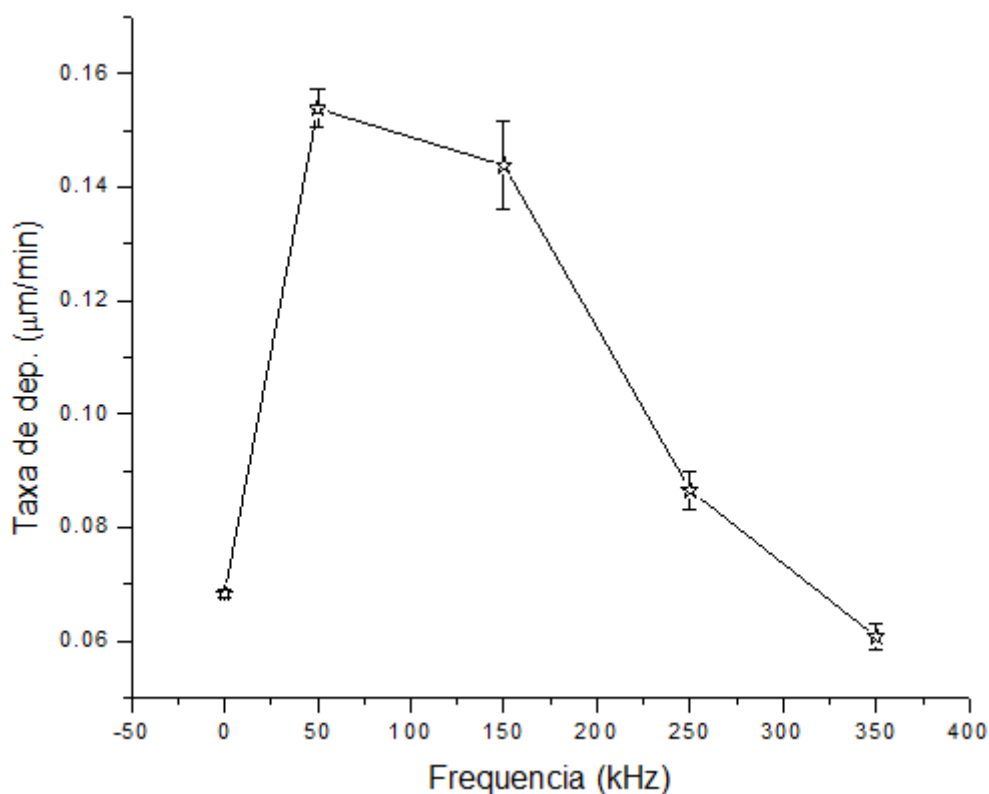
Figura 31 – Resultados de difração de raios-x das amostras 8 a 12 em escala logarítmica.



Fonte: Próprio autor, 2016.

Além da estrutura cristalina, a frequência de pulso elétrico altera a taxa de deposição do processo, e como consequência, a espessura. A amostra 8 que foi depositada em CC tem uma espessura de 1,37 μm . Quando se inicia o processo com frequência de pulso, a cinética do plasma muda completamente (BELKING, et al, 2005), tornando-se mais denso (SCHILLER, et al, 1993), até duas ordens de grandeza maior (KELLY E BRADLEY, 2009), com uma taxa de ionização maior. Isso explica o motivo pelo qual a amostra 9 apresenta espessura quase três vezes maior. Porém, em frequências maiores, o tempo em que a fonte fica ligada é menor e a consequência disto é uma diminuição na taxa de deposição (AUDRONIS, et al, 2007), conforme figura 32. Em frequências mais altas, como a de 350kHz (amostra 12) a espessura do filme, conforme tabela 11, torna-se comparável com a do revestimento em CC (amostra 8) (DAVIS, et al, 2004 e PAULITSCH, et al, 2010).

Figura 32: Taxa de deposição das amostras 8 a 12.



Fonte: Próprio autor, 2016.

Os resultados da indentação instrumentada deixam evidentes as diferenças de propriedades mecânicas nos ensaios em função da frequência de pulso elétrico durante as deposições. O plasma pulsado aumenta a energia das partículas adsorvidas na superfície do substrato e, como consequência, à mobilidade atômica. Uma das consequências deste fato é uma diminuição no tamanho de cristalito (LEE, et al, 2006), e a estabilização da fase austenita sem a presença de N_2 durante o processo de deposição. A tabela 12 apresenta os resultados obtidos através do ensaio de indentação instrumentada e a tabela 13 a fração de ferrita, austenita e sigma em cada revestimento. Vale lembrar que a fração de ferrita calculada tem contribuição do substrato de aço carbono AISI 1045. Os revestimentos 4 e 8 foram depositados na mesma condição, alterando somente a temperatura para 400°C . Este aumento na temperatura é responsável pela diferença de dureza obtida. Incrementar a temperatura faz com que a mobilidade das partículas depositadas sejam maiores, isso tem como consequência uma diminuição dos defeitos cristalinos e poros no filme, que é responsável pelo aumento da dureza na amostra 8.

Para as amostras obtidas com tensão pulsada observa-se que a fração de ferro- γ aumenta, devido a modificação na cinética do plasma e na distribuição de energia dos átomos ejetados. A consequência deste fato é um valor de dureza inferior ao das amostras com maior quantidade de ferro- α . A presença da fase σ também tem relação com a baixa dureza obtida, quando comparado com o revestimento em CC (amostra 8). A microestrutura desta fase é colunar e porosa, tornando-a mais susceptível a deformações plásticas (MALLIA, et al, 2007).

Não foram observadas mudanças significativas no módulo de Young dos revestimentos. Tendo em vista que o revestimento é multi-fase, o valor obtido é compatível com os valores do aço inoxidável 316 mostrados na tabela 7.

Tabela 12: Dureza e módulo de Young e fração das amostras 8 a 12.

Amostra	Dureza (GPa)	Módulo de Young (GPa)
8	12,1 \pm 0,7	199 \pm 11
9	10,3 \pm 1,2	180 \pm 13
10	8,8 \pm 0,5	198 \pm 16
11	9,7 \pm 0,6	213 \pm 15
12	8,3 \pm 0,5	196 \pm 14

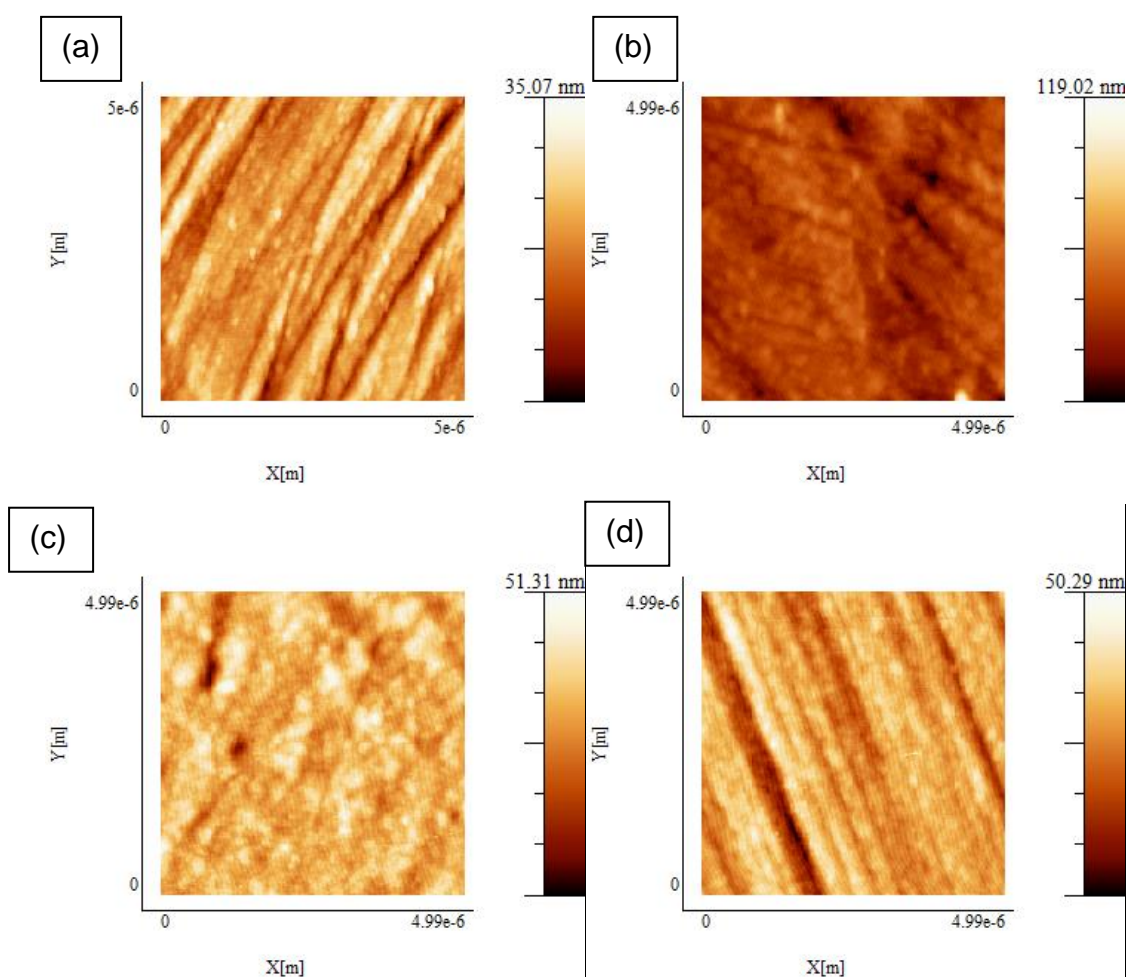
Os parâmetros de superfícies medidos utilizando a técnica de microscopia de força atômica deixam evidentes as diferenças dos valores de rugosidade obtidos alterando somente a frequência de pulso (figuras 33 e 34). Essa diferença nos valores obtidos se deve a energia dos íons e ao fluxo de íon que são influenciados pela frequência do pulso. Além disso, a energia associada a estas partículas tem forte ligação com a fase formada. Para a amostra depositada em 50 kHz, além da energia fornecida para aumentar a fração de austenita, pode ocorrer o fenômeno de *resputtering* que consiste no processo de *sputtering* na superfície do substrato. Dependendo do valor de frequência utilizado, pode-se ter criação de defeitos superficiais, que tendem a aumentar a rugosidade da superfície. Observa-se também que os valores de rugosidade tendem a estabilizar para altas frequências, na qual o fenômeno de *resputtering* tende a tornar a superfície mais homogênea.

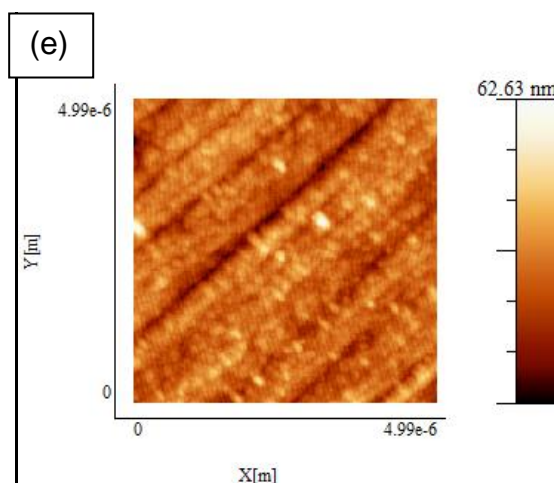
Tabela 13: Parâmetros utilizados para estimar a fração das fases.

Amostra	C_{α} (u.a)	C_{γ} (u.a)	C_{σ} (u.a)	S(u.a)	Fração de Ferrita*	Fração de Austenita*	Fração de Sigma*
8	225,0	179,5	0	404,5	0.56	0.44	0
9	1469,6	1829,8	0	3299,4	0.45	0.55	0
10	423,2	8749,3	928,2	10100,2	0.04	0.87	0.09
11	650,2	2873,8	374,7	3898,7	0.16	0.74	0.10
12	245,8	1554,9	196,3	1997,0	0,12	0.78	0.10

*Estima-se um erro de 5 % no cálculo da fração das fases

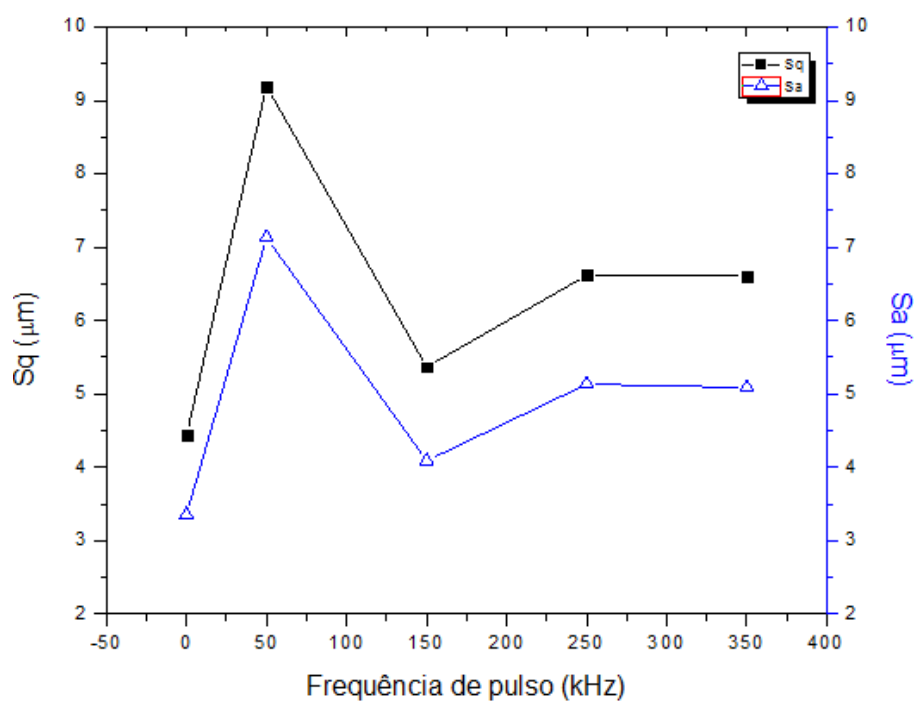
Figura 33 – Imagens da superfície dos revestimentos das amostras (a) 8, (b) 9, (c) 10, (d) 11 e (e) 12 obtida via AFM.





Fonte: Próprio autor, 2016.

Figura 34 – Média e valor quadrático médio da rugosidade das amostras 4 a 7.



Fonte: Próprio autor, 2016.

5.4 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS REVESTIMENTOS

A técnica de fluorescência de raios-x possibilitou realizar a análise química dos revestimentos obtidos. A tabela 14 apresenta os resultados em porcentagem de peso atômico.

Tabela 14: Resultados de análise química de todas as amostras utilizando a técnica de fluorescência de raios-x.

Amostra	Cr	Fe	Ni	Mn	Mo
1	19,3	65,7	9	3,4	2,6
2	16,9	67,5	9,7	3,4	2,5
3	17,1	67,8	9,7	3,2	2,2
4	16,9	67,4	9,6	3,5	2,6
5	17,9	66,9	9	3,5	2,7
6	16,9	67,2	9,7	3,9	2,3
7	16,8	68,2	9,5	3,2	2,3
8	17,2	67,4	9,6	3,3	2,5
9	17,1	67,7	9,8	3,0	2,4
10	17,7	67,4	9,2	3,2	2,5
11	17,2	67,2	9,9	3,3	2,4
12	17,4	67,2	9,8	3,1	2,5

De acordo com a tabela 14, não foram encontradas diferenças significativas na composição química dos revestimentos, com exceção do Manganês (Mn). As linhas K_{β} do Cr e K_{α} do Mn são sobrepostas na faixa de energia de 4-10 keV. Sendo assim, não é possível definir com precisão o valor de Manganês presente no revestimento, devido o fato que a quantidade de Cr é maior quando comparada com a quantidade de Mn (RAJEEV e MURALIDHAR, 1989). Isto explica o motivo na qual a quantidade de Mn está aproximadamente 2% maior do que o material utilizado como alvo com as especificações do fabricante. Além disso, para tempos maiores de deposição, a pequena diferença no rendimento de *sputtering* pode trazer diferenças na composição química do revestimento (INOUE et al, 2002).

Uma maneira de tornar o resultado mais próximo da realidade é utilizando o valor de Mn obtido pela análise do alvo, conforme tabela 7. Os outros elementos podem ser estimados multiplicando sua porcentagem, apresentada na tabela 14, pela

diferença entre os resultados de Mn obtidos por fluorescência de raios-X e espectroscopia óptica de emissão, conforme tabela 15.

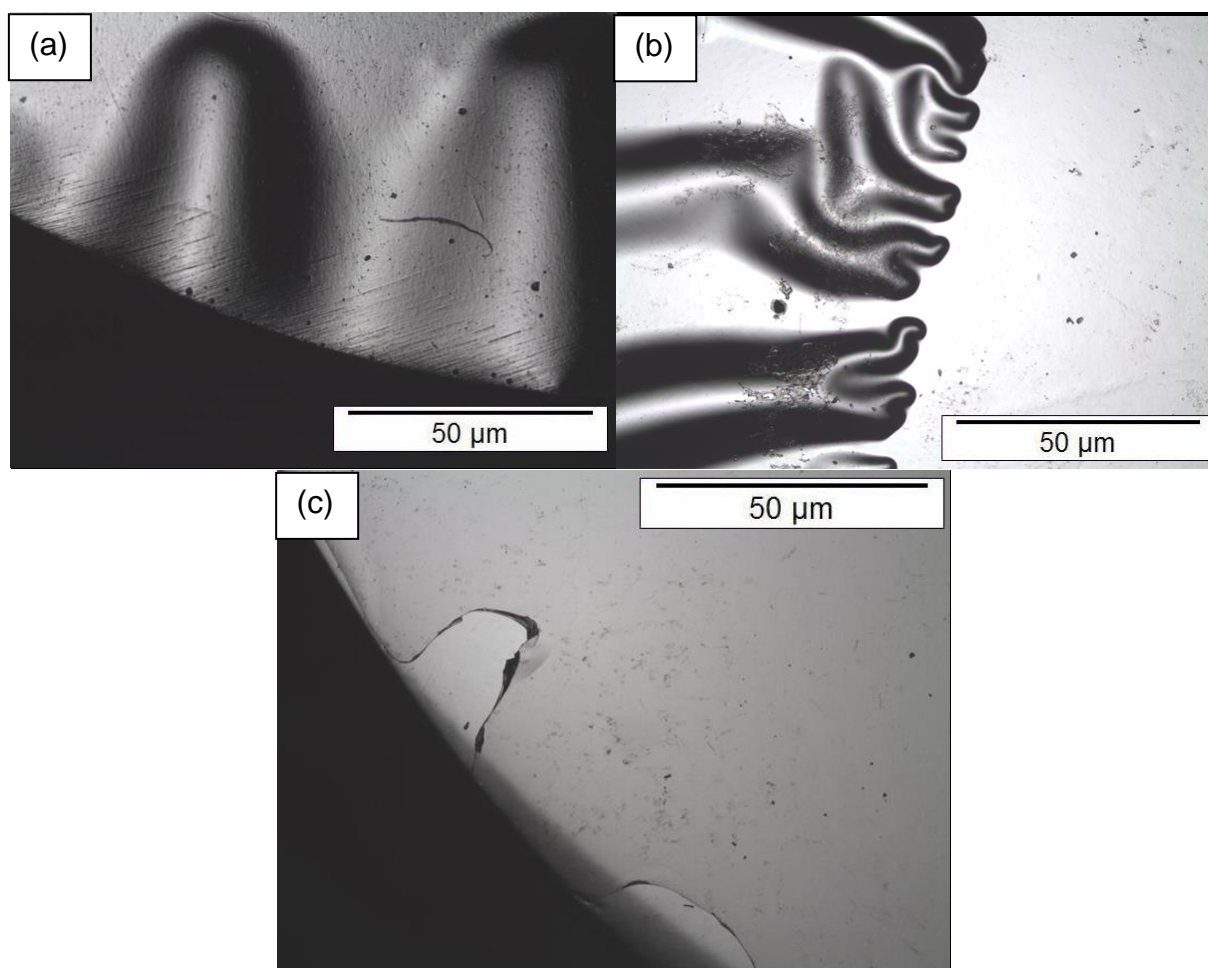
Tabela 15: Correção da composição química das amostras 1 a 12 utilizando a correção dos valores de Mn.

Amostra	Cr	Fe	Ni	Mn	Mo
1	19,8	67,5	9,2	0,8	2,6
2	17,3	69,3	10,1	0,8	2,5
3	17,5	69,6	9,9	0,8	2,2
4	17,5	69,2	9,8	0,8	2,6
5	18,4	68,8	9,2	0,8	2,7
6	17,8	68,9	10,1	0,8	2,3
7	17,2	69,9	9,7	0,8	2,3
8	17,6	69,2	9,8	0,8	2,5
9	17,4	69,5	9,9	0,8	2,4
10	18,1	69,1	9,4	0,8	2,5
11	17,6	68,9	10,2	0,8	2,4
12	17,9	68,9	9,8	0,8	2,5

5.5 FALHAS E ADESÃO DO REVESTIMENTO

Nas amostras de 1 a 7, depositadas em temperatura ambiente, foram detectados problemas de adesão do revestimento ao substrato. Sendo assim, foi realizada uma deposição com os mesmos parâmetros da amostra 4 (atmosfera inerte), porém, com temperatura de 400°C (amostra 8) (LIFITHA, 2001). Verificou-se, então, que o filme apresentou uma melhor adesão, quando comparado com os outros ensaios de deposição em temperatura ambiente, conforme figura 35. Este aprimoramento da adesão se deve ao fato que a morfologia das primeiras partículas adsorvidas na superfície do material tende a formar camadas, diferente para baixas temperaturas na qual o crescimento é de forma mais fragmentada, até mesmo em superfícies mais rugosas (WATTS, 1990).

Figura 35 – Microscopia óptica para os 3 tipos de ensaios: (a) Amostra 2, (b) Amostra 7 e (c) amostra 8, em 400x.



Fonte: Próprio autor, 2016.

6. CONCLUSÕES

Amostras de aço carbono 1045 foram revestidas utilizando um alvo de aço inoxidável AISI 316 em diferentes condições de deposição. Com os resultados obtidos neste trabalho, pode-se concluir que:

- A taxa de deposição diminui para: menores valores de potência, pelo fato que a densidade de corrente iônica é menor; maiores quantidades de N_2 , devido ao envenenamento do alvo e em maiores frequências quando se utiliza fonte pulsada, devido ao tempo desligado ser maior durante a deposição;
- Em termos de fases formadas, a potência não influencia drasticamente as fases presentes no filme, inclusive em altas potências onde a fase austenita se mostra estável em pequena quantidade. O teor de N_2 atua diretamente na estabilização da fase γ , tendo em vista que o nitrogênio atua como estabilizador da fase austenita devido o alargamento desta região no diagrama de fase Fe-Cr-Ni-N. A frequência de pulso altera a cinética da descarga luminescente, aumentando a energia das partículas e possibilitando a formação da nova fase σ , que é um composto intermetálico, e da fase austenita;
- A densidade de potência afeta a cristalinidade dos revestimentos, elevando a dureza dos mesmos. Para as amostras com N_2 , observou-se um decréscimo nos valores de microdureza pelo fato da fase γ apresentar-se em maiores quantidades, sendo menos dura que a fase α . As amostras depositadas com fonte pulsada seguem a mesma tendência que as amostras em atmosfera reativa;
- O módulo de Young sofreu diferenças significativas somente nas amostras depositadas em atmosfera reativa, devido ao empacotamento atômico da fase austenita ser maior do que a fase ferrita;

- A densidade de potência afeta a forma na qual o revestimento cresce. Como consequência, têm-se uma menor rugosidade para maiores densidades de potência. As amostras em atmosfera inerte apresentam diferentes valores de rugosidade dependendo da fase obtida. Mistura de fases tendem a deixar a superfície mais irregular e rugosa, enquanto uma única fase tem a superfície mais homogênea. Para as amostras depositadas com diferentes frequências de pulso, observa-se o mesmo comportamento obtido nas amostras depositadas em atmosfera reativa, porém, acrescenta-se o efeito de *resputtering* nos resultados;
- Não foram observadas diferenças significativas na composição química dos recobrimentos.
- Foi observado uma melhora da adesão do revestimento para as amostras depositadas a 400°C.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar o efeito da tensão pulsada em filmes depositados em atmosfera reativa;
- Avaliar a Influência da estrutura cristalina do substrato na morfologia dos revestimentos;
- Verificar a influência da aplicação de tensão de polarização do substrato em deposições reativas com fonte pulsada;
- Estudar o efeito da distância substrato alvo e o efeito da distância tela-alvo;
- Estudar o tempo de deposição e verificar a influência do rendimento de sputtering na composição química do revestimento;
- Depositar revestimentos de aço inoxidável em atmosfera inerte e nitretá-los por plasma com o intuito de verificar possíveis alterações nas fases formadas.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU C. S.; MATOS J.; CAVALEIRO A.; ALVEZ E.; BARRADAS N. P.; VAZ F., TORREL M.; GOMES J. R. Tribological characterization of TiO₂/Au decorative thin films obtained by PVD magnetron sputtering technology. **Wear**. p. 419-428, 2015.

ANTUNES A. E. B., ANTUNES L. M. D., SAMPAIO M. Comportamento plástico no escoamento de aços inoxidáveis austeníticos metaestáveis. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v.30, n. 1-2, p. 18-23, 2011.

ANUSHA THAMPI V. V.; BENDAVID A., SUBRAMANIAN B. Nanostructured TiCrN thin films by pulsed magnetron sputtering for cutting tool applications, **Ceramics International**, 2016.

AUDRONIS M., LEYLAND A., MATTHEWS A., KIRYUKHANTSEV-KORNEEV, F. V., SHTANSKY D. V., LEVASHOV E. A. The structure and mechanical properties of Ti-Si-B coatings deposited by DC and pulsed-DC unbalanced magnetron sputtering. **Plasma Process. Polym.**, n.4, p.687-.692, 2007.

AYACHI B., AVILES T., VILCOT J. P., SION C. Rapid thermal annealing effect on the spatial resistivity distribution of AZO thin films deposited by pulsed-direct-current sputtering for solar cells applications. **Applied Surface Science** v.366, p. 53-58, 2016.

BELKIND A., FREILICH A., LOPEZ J., ZHAO Z., ZHU W., BECKER K. Characterization of pulsed dc magnetron sputtering plasmas. **New Journal of Physics**, v. 7, n. 90, 2005.

BILAC S. B., FARAH E. A. Planar Magnetron Sputtering: Construção e Aplicação. In: EBRATS, 1989, São Paulo. **Anais...** São Paulo: Unicamp, 1989.

BARANOWSKA J., FRYSKA S., SUSZKO T., The influence of temperature and nitrogen pressure on S-phase coatings deposition by reactive magnetron sputtering. **Vacuum**, v. 90, p. 160-164, 2013.

BOUBEKER B., TALEA M., GOUDEAU Ph., COUPEAU C., GRILHE J. On the Young Modulus of 304 L stainless steel thin films. **Materials Characterization** v. 45, p. 33-37, 2000.

BOURJOT A., FOOS M., FRANTZ C., **Surf. Coat. Technol.**, v. 43, n. 44 p. 533, 1990.

BURAKOWSKI T., WIERZCHAON T., Surface Engineering of Metals: Principle, **Equipment Technologies**. p. 525-580, 1999.

CHAPMAN B. **Glow discharges process**. New York, John Wiley & Sons, 1980.

CHEN G.C., HU C.C., WANG C.H. LU T.W., HSU C.Y. Direct current reactive co-sputter deposition of CrWN films to enhance cutting tool performance. **Int. Journal of Refractory Metals and Hard Material** v. 37, p. 82-89, 2013.

CHILDRESS, J., LIOU, S.H., CHIEN, C.L. Ferromagnetism in metastable 304 stainless steelwith bcc structure. **J. Appl. Phys.** v. 64, n. 10, p. 6059–6061, 1988.

CULLITY B. D., STOCK S. R. **Elements of X-Ray Diffraction**. 3 ed. USA, 2014.

DAHLGREN, S.D. Equilibrium phases in 304L stainless steel obtained by sputter deposition. **Metall. Trans.** v. 1, p. 3095–3099.

DAHLGREN, S.D., MCCLANAHAN, E.D., JOHNSTON, J.W., GRAYBEAL, A.G. Microstructure of sputter-deposited 304L stainless steel. **J. Vac. Sci. Technol.** v. 7 n. 3, p. 398–402, 1970.

DAHM K. L.; DEARNLEY P. A. On the nature, properties and wear response of s-phase (nitrogen-alloyed stainless steel) coatings on AISI 316L. **Journal of Materials Design and Applications**, v. 214, 2000.

DAVIS W. D., VANDERSLICE T. A. Ion Energies at the Cathode of a Glow Discharge. **Physical Review**, v. 131, n. 1, 1963.

DOMÁKOVÁ M., KOCSISOVÁ E., SLATKOVSKÝ U., PINKE P. The microstructure evolution and its effect on corrosion properties of 18Cr-12Ni-2,5Mo Steel Annealed at 500-900°C. **Acta Polytechnica Hungarica**, v. 11, n. 3, 2014.

DAVIS J. A., SPROUL W. D, CHRISTIE D. J., GEISLER M. 47th Annual Technical Conference of Society of Vacuum Coaters, Dallas, TX, 24–29 April 2004 unpublished, pp. 215–218.

DOERNER M. F.; NIX W.C. A method for interpreting the data depth-sensing indentation instruments, **Journal of Materials Research**, v.1, n.4, p. 601-609, 1986.

ERSHOV A., PEKKER L. **Thin Solid Films** v. 289, p. 140-146, 1996.

FARADAY M., Experimental Researches in Electricity – Twenty-eighth Series. **Foreign Associate of the Acad. Sciences**, Paris, 1851.

Fontana, L. C., **Estudo da Deposição de Filmes de Ti e TiN e Desenvolvimento do Sistema Modificado Triodo-Magnetron-Sputtering**. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1997.

FONTANA L.C., MUZART J.L.R., Characteristics of Triodo magnetron sputtering: the morphology of deposited titanium films. **Surface & Coatings Technology**, v. 107, p. 24-30, 1998.

FONTANA L. C., MUZART J. L. R. Triodo magnetron sputtering TiN film deposition. **Surface & Coatings Technology**, v. 114, p. 7-12, 1999.

FRANK F. C., KASPER J. S. **Acta Crystallogr.** v. 12, p. 483, 1959.

GOLDENBERG E., BURSTEIN L., CHAYUN-ZUCKER I., AVNI R., BOXMAN R. L. The effect of Nitrogen Partial Pressure and Substrate Temperature on the Characteristics of Photocatalytic N:TiO₂ Thin Films deposited by Filtered Vacuum Arc Deposition. 13th International Conference on Plasma Surface Engineering. September 10-14 in Garmisch-Partenkirchen, Germany, 2012.

GRIFFITHS D. J., **Introduction to Electrodynamics**, 4 ed, 2012.

GROVE W. R., On the Electro-Chemical Polarity of Gases, **Phil. Trans. R. Soc. Lond.** 142, p. 87-101, 1852.

Halliday D., Resnick R. **Física 3^aed.**, v. 3. Livros Técnicos e científicos, Rio de Janeiro, 1983.

HUANG, Y., LI H., ZUO M., TAO L., WANG W., ZHANG J., TANG Q., BAI P. Corrosion resistance of sintered NdFeB coated with SiC/Al bilayer thin films by magnetron sputtering. **Journal of Magnetism and Magnetic Material**, v. 409, p. 39-44, 2016.

IDIRI M., BOUBEBA B., SABOT R. **Surf. Coat. Technol.** v. 122, 1999.

INOUE S., SAEKI T., UCHIDA H., KOTERAZAWA K., IWASA M. Effects of ion flux on the properties of DC magnetron-sputtered stainless steel films. **Vacuum** v. 66, p. 257-261, 2002.

KELLY P. J., ARNEL R. D. Magnetron Sputtering: a review of recent developments and applications. **Vacuum**. V. 56, p. 159-172, 2000.

KELLY P. J., BRADLEY J. W. Pulsed magnetron sputtering – process overview and applications. **Journal of optoelectronics and advanced materials**, v. 11, n. 9, p. 1101-1107, 2009.

LIN-DONG W., MIN L., TAI-HUA Z., NAI-GANG L. Hardness Measurement and Evaluation of Thin Film on Material Surface. **Chinese Journal of Aeronautics**, v. 16, 2003.

LEE J., TIEN S., KUO Y. The effects of pulse frequency and substrate bias to the mechanical properties of CrN coatings deposited by pulsed DC magnetron sputtering. **Thin Solid Films**, v. 494, p. 161-167, 2006.

LE M., SOHN Y., LIM J., CHOI G. Effect of Sputtering Power on the Nucleation and Growth of Cu Films Deposited by Magnetron Sputtering. **Materials Transactions**, v. 51, n. 1, p. 116-120, 2010.

LUFITHA M. **Effect of Substrate Temperature on Coating Adhesion**. Dissertação (mestrado) - University of Toronto, Toronto, 2001.

MALIA B., DAHM K. L., OGWU A., DEARNLEY P. A. The structure and properties of magnetron sputtered Fe-Cr-Ni coatings containing sigma phase. **Plasma process**. Polym. v. 4, p. 113-119, 2007.

MALAVASI S., OUELDENNAOUA A., FOOS M., FRANTZ C. Metastable amorphous and crystalline (α , σ) phase in physical vapor deposited Fe-(Cr)-Ni-(C) deposits, **J. Vac. Sci. Technol.** v. 5, 1888 (1987).

MANOUCHEHRI I., GHOLAMI K., ASTINCHAP B., MORDIAN D., MEHRPARVAR D. Investigation of annealing effects on optical properties of Ti thin films deposited by RF magnetron sputtering, Optik – **International Journal for Light and Electron Optics**, v. 127, p. 5383-5389, 2016.

MARION J. B., THORNTON S. T., **Classical dynamics of particles and system**, 5 ed, 2003.

MESSIER R., GIRI A. P., ROY R. A., **J. Vac. Sci. Technol.** v. 2, p. 500, 1984.

MESSIER R, **J. Vac. Sci. Technol.** v. 4, p. 490, 1986.

MISINA M., BRADLEY J. W., BÄCKER H., ARANDA-GONZALVO Y., KARKARI S. K., FORDER D. **Vacuum**, v. 68, p. 171, 2003.

MOURA, J. A. S. Tese (doutorado), Natal, Rio Grande do Norte, Brasil, 2010

MOVCHAN B.A., DEMCHISHIN A.V. Investigations of the structure and properties of thick Ni, Ti, W, Al₂O₃ and ZrO₂, **Vacuum Condensates**. Fizika Metalov i Metalovedeniye, 28, No.4, 1969

NAKAJO H., AKAO N., HARA N., SUGIMOTO K. Proceedings of the JSCE. **Materials and Environments**, v. D-206, p. 279, 1998.

NUSSENZVEIG H. M., - **Curso de Física básica: Fluidos, oscilações, calor e ondas**. Ed. Edgard Blucher Ltda. São Paulo. 1981.

OLIVER W.C.; PHARR G.M. A new improved technique for determining hardness and modulus using load and sensitive indentation experiments, **Journal of Materials Research**, v.7, p. 1564-1582, 1992

OZIMEK M., WILCZYNSKI W., SZUBZDA B. Magnetic thin film deposition with pulsed magnetron sputtering: deposition rate and film thickness distribution. **Material Science and Engineering** v. 113, 2016.

RAJEEV., MURALIDHAR J. Determination of Manganese in High-Chromium Steels by X-Ray Fluorescence Spectrometry. **X-RAY SPECTROMETRY**, v. 18, p. 211-214, 1989.

RECCO A. A. C. Dissertação (mestrado), Universidade do Estado de Santa Catarina, Joinville, Santa Catarina, Brasil, 2004.

ROHDE S. L., MÜNZ W.D., - **Advanced Surface Coatings: a Handbook of Surface Engineering**, edited by D. S. Rickerby and A. Matthews, - Blackie & Sons Limited Glasgow and London- p. 92-126, 1991.

ROSSNAGEL S.M., - **Advanced Surface Coatings: a Handbook of Surface Engineering**, edited by D. S. Rickerby and A. Matthews, - Blackie & Sons Limited Glasgow and London- p. 15-40, 1991.

OETTEL, H., WIEDEMANN, R., 1995, Residual Stresses in PVD Hard Coatings, **Surface and Coatings Technology**, v.76–77, p. 265–273.

PADILHA A. F. **Materiais de Engenharia – Microestrutura e Propriedades**. Hemus, p.186-189, 2000.

PADILHA, A.F.; RIOS, P.R. Decomposition of austenite in austenitic stainless steels. **ISIJ International (Iron and Steel Institute of Japan)**, v. 42, n. 4, p. 325–337, 2002.

PAULITSCH J., SCHENKEL M., ZUFRAß T., MAYRHOFFER P.H., MÜNZ W.D. Structure and properties of high power impulse magnetron sputtering and DC magnetron sputtering CrN and TiN films deposited in an industrial scale unit. **Thin Solid Films**, v. 518, n. 19, p. 5558-5564, 2010

ROSSNAGEL S. M., CUOMO J. J., **Thin Solid Film**, v.171, 143-156, 1989.

SCHNEIDER J. M., REBHOLZ C., VOEVODIN A. A., LEYLAND A., MATTHEWS A., Deposition and characterization of nitrogen containing stainless steel coating prepared by reactive magnetron sputtering. **Vacuum**, v. 47, p. 1077 – 1080, 1996.

SCHILLER S., GOEDICKE K, M RESCHKE J., KIRCHHOFF V., SCHNEIDER S., MILD F. Pulsed magnetron sputter technology. **Surface and Coating Technology**, v. 61, p. 331-337, 1993.

SEBASTIÃO E., Dissertação (mestrado), Instituto de Física Gleb Wataguin, UNICAMP, Campinas, SP, Brasil, 1991.

SILVA A. L. C., MEI P. R., **Aços e Ligas Especiais** (São Paulo, Sumaré, 2^a ed., 1988)

SOROKA, O.B. Evaluation of Residual Stresses in PVD-Coatings. Part 1. Review, **Strength of Materials**, v. 42 n.3, p. 287–296, 2010

SVADKOVSKI I. V., GOLOSOV D. A., ZAVATSKIY S. M., Characterisation parameters for unbalanced magnetron sputtering systems. **Vacuum**. v. 68, p. 283-290, 2002

SWALIN R. A., **Thermodynamics of Solids**, p. 180-213.

TERWAGNE G., COLAUX J., COLLINS G. A., BODART F. Structural and quantitative analysis of nitrided stainless steel coatings deposited by dc-magnetron sputtering. **Thin Solid Films** v. 377-378, p. 441-446, 2000.

TERWAGNE G., COLAUX J., MITCHELL D. R., SHORT K. T. Temperature effect of nitrided stainless steel coatings deposited by reactive DC-magnetron sputtering. **Thin Solid Films** v. 469-470, p. 167-172, 2004.

THORTON J.A. **J Vac Sci Technol A**, v.11, 66-70, 1974.

VILLANUEVA, D.M.E.; JUNIOR, F.C.P.; PLAUT, R.L.; PADILHA, A.F. Comparative study on sigma phase precipitation of three types of stainless steels: austenitic, superferritic and duplex. **Materials Science and Technology**, v.22, n.9, 1098-1104, 2006.

VORONIN S., BLARKE G. C. B., CADA M., KELLY P. J., BRADLEY J. W. **Meas. Sci. Technol** v. 18, 2007.

WANG R., LI J., WANG Y., HU J., WU H., High temperature oxidation behavior and mechanical properties of TiAlN/SiN decorative films on borosilicate glass by magnetron sputtering. **Thin Solid Films**, 2015.

WASA K., KITABATAKE M., ADACHI H., **Thin film materials Technology: Sputtering of Compound Materials**, 2004.

WATTS J. F. **An Introduction to Surface Analysis by Electron Spectroscopy**, Oxford University Press, New York, 1990.

XU Y. J., LIAO J. X., CAI Q. W., YANG X. X. Preparation of a highly-reflective $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Ag}$ thin film with self-cleaning properties by magnetron sputtering for solar front reflectors. **Solar energy Materials & Solar Cells** v. 113, p. 7-12, 2013

YE H. Q., KUO K. H. **Philos. Mag.** V. 50, p. 117, 1984

YONG-ZHONG F. Influence of sputtering parameters on microstructure and mechanical properties of Ge-Sb-Te films. **Trans. Nonferrous Met. Soc. China** v. 18, p. 167-170, 2008.

YONGZHONG J., WU W., LI L., CHEN J., ZHANG J., ZUO Y., FU J. Effect of sputtering power on surface topography of dc magnetron sputtered Ti thin films observed by AFM. **Applied Surface Science** v. 255, p. 4673-4679, 2009.

YOO J. H., AHN S. H., KIM J. G., LEE S. Y., Influence of target power density and substrate bias voltage on the electrochemical properties of type 304 SS films prepared by unbalanced magnetron sputtering. **Surface and Coatings Technology** v. 157, p. 47-54. 2002.

ZHANG X., ANDEROGLU O., MISRA A., WANG H., Influence of deposition rate on the formation of growth twins in sputter-deposited 330 austenitic stainless steel films. **Applied Physics Letters** v. 90, 2007.