



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E INOVAÇÃO  
**INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS**

sid.inpe.br/mtc-m21b/2015/02.08.18.01-TDI

## **ESTUDO DE REVESTIMENTOS DE TIN EM SUBSTRATOS DE AÇO 15-5 PH COM INTERFACES DILUÍDAS PARA APLICAÇÕES AEROESPACIAIS**

Carlos Eduardo Diniz

Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pela Dra. Maria do Carmo de Andrade Nono, aprovada em 27 de fevereiro de 2015.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34P/3HTEBG8>>

INPE  
São José dos Campos  
2015

## **PUBLICADO POR:**

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE

Gabinete do Diretor (GB)

Serviço de Informação e Documentação (SID)

Caixa Postal 515 - CEP 12.245-970

São José dos Campos - SP - Brasil

Tel.:(012) 3208-6923/6921

Fax: (012) 3208-6919

E-mail: pubtc@sid.inpe.br

## **COMISSÃO DO CONSELHO DE EDITORAÇÃO E PRESERVAÇÃO DA PRODUÇÃO INTELECTUAL DO INPE (DE/DIR-544):**

### **Presidente:**

Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)

### **Membros:**

Dr. Gerald Jean Francis Banon - Coordenação Observação da Terra (OBT)

Dr. Amauri Silva Montes - Coordenação Engenharia e Tecnologia Espaciais (ETE)

Dr. André de Castro Milone - Coordenação Ciências Espaciais e Atmosféricas  
(CEA)

Dr. Joaquim José Barroso de Castro - Centro de Tecnologias Espaciais (CTE)

Dr. Manoel Alonso Gan - Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos  
(CPT)

Dr<sup>a</sup> Maria do Carmo de Andrade Nono - Conselho de Pós-Graduação

Dr. Plínio Carlos Alvalá - Centro de Ciência do Sistema Terrestre (CST)

### **BIBLIOTECA DIGITAL:**

Dr. Gerald Jean Francis Banon - Coordenação de Observação da Terra (OBT)

Clayton Martins Pereira - Serviço de Informação e Documentação (SID)

### **REVISÃO E NORMALIZAÇÃO DOCUMENTÁRIA:**

Simone Angélica Del Duca Barbedo - Serviço de Informação e Documentação  
(SID)

Yolanda Ribeiro da Silva Souza - Serviço de Informação e Documentação (SID)

### **EDITORAÇÃO ELETRÔNICA:**

Marcelo de Castro Pazos - Serviço de Informação e Documentação (SID)

André Luis Dias Fernandes - Serviço de Informação e Documentação (SID)



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E INOVAÇÃO  
**INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS**

sid.inpe.br/mtc-m21b/2015/02.08.18.01-TDI

## **ESTUDO DE REVESTIMENTOS DE TIN EM SUBSTRATOS DE AÇO 15-5 PH COM INTERFACES DILUÍDAS PARA APLICAÇÕES AEROESPACIAIS**

Carlos Eduardo Diniz

Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pela Dra. Maria do Carmo de Andrade Nono, aprovada em 27 de fevereiro de 2015.

URL do documento original:

<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34P/3HTEBG8>

INPE  
São José dos Campos  
2015

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

---

Diniz, Carlos Eduardo.

D615e      Estudo de revestimentos de TiN em substratos de aço 15-5 PH com interfaces diluídas para aplicações aeroespaciais / Carlos Eduardo Diniz. – São José dos Campos : INPE, 2015.

xxvi + 75 p. ; (sid.inpe.br/mtc-m21b/2015/02.08.18.01-TDI)

Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2015.

Orientadora : Dra. Maria do Carmo de Andrade Nono.

1. Nitreto de titânio. 2. EB-PVD. 3. Nitretação. 4. Interfaces diluídas. 5. Nanoindentação. I.Título.

CDU 621.793-034:629.78

---



Esta obra foi licenciada sob uma Licença [Creative Commons Atribuição-NãoComercial 3.0 Não Adaptada](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/).

This work is licensed under a [Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported License](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/).

Aprovado (a) pela Banca Examinadora  
em cumprimento ao requisito exigido para  
obtenção do Título de **Mestre** em  
**ETE/Ciência e Tecnologia de Materiais e  
Sensores**

Dra. Maria do Carmo de Andrade Nono

  
\_\_\_\_\_  
**Presidente / Orientador(a) / INPE / SJC Campos - SP**

Dr. Chen Ying An

  
\_\_\_\_\_  
**Membro da Banca / INPE / SJC Campos - SP**

Dr. Francisco Cristóvão Lourenço de  
Melo

  
\_\_\_\_\_  
**Convidado(a) / IAE/DCTA / SJC Campos - SP**

**Este trabalho foi aprovado por:**

**maioria simples**

**unanimidade**

Aluno (a): **Carlos Eduardo Diniz**

**São José dos Campos, 27 de Fevereiro de 2015**



*“Procure ser um homem de valor em vez de ser um homem de sucesso”.*

*Albert Einstein*



*A meus pais Milton e Jovita e meus irmãos Milton Jr, Lucimara e Lúcia  
Helena.*



## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus e a minha família, principalmente meu pai Milton e minha mãe Dona Jovita pelo apoio incondicional durante toda minha vida.

Agradeço a minha orientadora Prof<sup>a</sup>. Dra. Maria do Carmo de Andrade Nono, por todo apoio e dedicação durante todas as etapas do meu curso, pela amizade e confiança construída durante esse período e suas orientações técnicas fundamentais durante cada etapa da execução do trabalho.

Agradeço ao Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – Centro de Tecnologias Espaciais e Laboratório Associado de Sensores e Materiais (INPE/CTE/LAS), por ter me disponibilizado toda sua infraestrutura e equipamentos para que a execução deste trabalho fosse possível.

À equipe de colaboradores do SPG (Serviço de Pós Graduação) e da biblioteca pelos serviços prestados durante o decorrer do curso.

Agradeço a todos os professores do LAS por terem contribuído com o meu crescimento pessoal, profissional e acadêmico.

À Villares Metals, pelo fornecimento do aço aeronáutico 15-5 PH, especialmente ao Engenheiro Rômulo Moreno.

Ao IEAV pela ajuda com a deposição de titânio via EB-PVD (*Electron Beam Physical Vapor Deposition*), especialmente ao Prof. Dr. Álvaro Damião e ao sargento Ferraz, por toda presteza.

Ao João Paulo Barros Machado e Maria Lúcia Brison de Mattos por toda dedicação, orientação e amizade demonstrada durante as análises de Raios X, AFM (*Atomic Force Microscopy*), MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura) e EDX (*Energy Dispersive X – Ray Spectroscopy*).

Ao Filipe Estevão pela ajuda com os equipamentos laboratoriais para o processo de nitretação.

Ao Guilherme Faria do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da USP, por toda ajuda e solicitude com os ensaios de nanoindentação.

Agradeço aos meus colegas do LAS, pela união, amizade e respeito durante nossa jornada, e também pelos momentos de descontração.

Agradeço ao Prof. Dr. Evaldo José Corat pelo fornecimento do gás Argônio e ao Prof. Dr. Chen Ying An pela disponibilização do forno para a nitretação das amostras.

Agradeço também aos colegas da Embraer, pela ajuda e companheirismo durante todos esses anos, especialmente aos meus colegas Eder Moreno, José Maurício Fernandes, supervisores e ex-supervisores, Gil Fernandez, Marcelo Klocker e Rinaldo Araújo do suporte ao cliente, entre outros.

## RESUMO

Neste trabalho foi proposta uma combinação de técnicas convencionais para a obtenção de revestimento aderente de nitreto de titânio (TiN) em aço. A investigação foi realizada em filmes de TiN com espessuras da ordem de 200 nm depositados em superfícies de substratos de aço aeronáutico inoxidável 15-5 PH. Este aço é utilizado na indústria aeronáutica para fabricação de peças de trem de pouso de aeronaves, sujeitas ao atrito superficial. Para aumentar a aderência destes filmes, neste trabalho foi proposta a obtenção de interfaces diluídas pela formação de soluções sólidas em processo termicamente ativado. Nestas interfaces as propriedades variam gradativamente do filme até o substrato, resultando no aumento da aderência deste tipo de revestimento. Para a obtenção deste tipo de revestimento de TiN, os filmes de titânio metálico foram depositados nas superfícies de substratos de aço 15-5 PH, através da técnica EB-PVD (*Electron Beam Physical Vapor Deposition*), e posteriormente submetidos a tratamentos térmicos de nitretação em atmosfera gasosa contendo 95 % de nitrogênio gasoso e 5 % de argônio. Os tratamentos térmicos foram realizados em 3 temperaturas (500, 600 e 700 °C) e em 3 tempos (5, 10 e 15 minutos). As amostras obtidas foram caracterizadas por MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura), DRX (Difratometria de Raios X), AFM (*Atomic Force Microscopy* - Microscopia de Força Atômica), EDX (Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios X) e por nanoindentação. As análises por EDX das superfícies do substrato forneceram uma composição química coerente com a fornecida pelo fabricante e confirmou a presença do filme de titânio metálico. As análises da secção transversal das amostras do filme de Ti - substrato de aço indicaram a formação de interface diluída, composta por solução sólida de Ti e componentes químicos do substrato. As imagens obtidas por AFM das superfícies dos substratos mostraram a presença de poros e riscos pouco profundos. As análises das superfícies por difratometria de raios X, após tratamentos térmicos indicaram a presença de TiN. As imagens das superfícies dos filmes obtidas por AFM indicaram o aumento da rugosidade superficial com o aumento da temperatura de tratamento térmico. As análises dos dados obtidos por nanoindentação e microdureza indicaram a possibilidade de formação de 3 regiões com propriedades de dureza e módulo de elasticidade distintos. Baseando-se nestes resultados foi proposta a modificação da superfície com a formação de 3 camadas, sendo: i) uma camada superficial de nitreto de titânio, ii) uma interface diluída entre o filme de TiN e substrato de aço composta por uma solução sólida de TiN, N, Ti, Fe e Cr e iii) o substrato de aço 15-5 PH. Portanto, estes resultados indicam que as técnicas utilizadas neste trabalho permitiram a obtenção de uma interface diluída entre o filme de TiN e o substrato de aço, atingindo o objetivo principal proposto.



# STUDY OF TiN COATINGS IN 15-5 PH STEEL WITH DILUTED INTERFACES FOR AEROSPACIAL APPLICATIONS

## ABSTRACT

In this work, a combination of conventional techniques for the obtainment of an adherent titanium nitride (TiN) coating in steel was proposed. The investigation was carried out in TiN films with thicknesses of about 200 nm deposited in 15-5 PH aeronautical stainless steel substrate surfaces. This steel is used in the aeronautical industries for the manufacturing of airplanes landing gears parts, subjected to surface friction. In order to improve the adherence of such films, it was proposed the obtainment of diluted interfaces by solid solutions formed in thermally activated processes. In this kind of interfaces the properties vary gradually from the film to the substrate resulting in adherence improvement. For the obtainment of this type of TiN coating, the metallic titanium films were deposited on the substrate surface through the EB-PVD (Electron Beam Physical Vapor Deposition) technique, and later thermally treated in gaseous atmosphere containing 95% Nitrogen and 5% Argon. The thermal treatments were carried out in 3 temperatures (500, 600 and 700 °C) and for 3 different times (5, 10 and 15 minutes). The specimens obtained were characterized by SEM (Scanning Electron Microscopy), XRD (X-Ray Diffraction), AFM (Atomic Force Microscopy), EDX (Energy Dispersive X-Ray Spectrometry) and by nanoindentation. The substrate EDX analysis showed a chemical composition coherent with the composition provided by the supplier and confirmed the presence of metallic titanium. The transversal section analysis of the film-substrate interface indicated the formation of a diluted interface composed of a solid solution of Ti and chemical elements from the substrate. The substrate AFM images showed the presence of pores and scratches not deep. The XRD surface analysis after thermal treatment indicated the presence of TiN. The film surface AFM images indicated a roughness rise with the rise of the thermal treatment temperature. The nanoindentation and microindentation data analysis indicated the possible formation of 3 regions with different hardnesses and elasticity modulus. Based on those results, a surface modification with the formation of 3 layers was proposed, being i) A superficial TiN layer, ii) A diluted interface between the TiN film and the steel substrate composed of a solid solution of TiN, N, Ti, Fe and Cr, and iii) The 15-5 PH steel substrate. Therefore the results indicate that the techniques used in this work allowed the obtainment of a diluted interface between the TiN film and the steel substrate, achieving the main objective proposed.



## LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
Figura 2.1: Interface com variação abrupta da concentração.....	5
Figura 2.2: Interface composta .....	5
Figura 2.3: Interface de difusão .....	6
Figura 2.4: Interface por ancoramento mecânico.....	6
Figura 2.5: a) Distribuição característica dos átomos do filme e do substrato em técnicas com formação de interface definida e b) Representação gráfica da variação da concentração dos átomos do filme e do substrato em técnicas com formação de interface definida. ....	8
Figura 2.6 - Modificação de superfície de materiais com variação gradual da composição química a partir da superfície: a) estrutura cristalina mostrando a interface diluída e b) curva característica da concentração atômica relativa do elemento químico em função da profundidade de penetração do átomo a partir da superfície. ....	10
Figura 2.7: a) Distribuição característica dos átomos do filme e do substrato em técnicas sem formação de interface definida e b) Representação gráfica da variação da concentração dos átomos do filme e do substrato em técnicas sem formação de interface definida. ....	11
Figura 2.8: Esquema básico de um equipamento de EB-PVD. ....	15
Figura 2.9: Esquema de funcionamento de um MEV .....	18
Figura 2.10: Esquema de funcionamento de um difratômetro de raios X .....	19
Figura 2.11: Esquema de funcionamento do AFM. ....	21
Figura 3.1: Câmara a vácuo utilizada para deposição por EB-PVD alocada no IEAv..	28
Figura 3.2: Forno tubular para tratamento térmico alocado no LAS/CTE/INPE.....	31
Figura 3.3: Esquema de penetração do indentador na amostra, a partir de sua superfície. ....	32
Figura 3.4: Curva típica de carregamento/descarregamento obtida no ensaio de nanoindentação. ....	33
Figura 3.5: Equipamento de nanoindentação utilizado alocado na USP. ....	34
Figura 3.6: Fluxograma do procedimento experimental adotado neste trabalho. ....	35
Figura 4.1: Difratoograma de raios X do substrato de aço. ....	37
Figura 4.2: Imagens obtidas por MEV da superfície polida do substrato de aço 15-5 PH. ....	38
Figura 4.3: Imagens resultantes da análise topográfica superficial do substrato de aço obtidas por AFM: a) bidimensional e b) tridimensional. ....	39
Figura 4.4: Difratoograma de raios X do filme de titânio metálico depositado em substrato de aço. ....	40
Figura 4.5: Imagem obtida por MEV da superfície do filme de Ti depositado por EB-PVD. ....	41
Figura 4.6: Imagens obtidas por AFM da superfície característica dos filmes de Ti metálico a) bidimensional e b) tridimensional. ....	42
Figura 4.7: Mapeamento por área próximo da interface filme Ti – substrato de aço 15-5 PH. ....	44
Figura 4.8: Mapeamento por linha na região próxima da interface filme Ti – substrato.....	44

Figura 4.9: Representações esquemáticas da interface filme Ti – substrato de aço 15-5 PH: a) posicionamento dos átomos e b) curvas de Profundidade × Quantidade relativa de elementos/composto químico. ....	45
Figura 4.10: Difratograma de raios X para as amostras tratadas em diferentes temperaturas e tempos, em atmosfera de nitrogênio. ....	46
Figura 4.11: Coloração das amostras: a) antes do tratamento térmico e b) após tratamento térmico. ....	47
Figura 4.12: Imagens obtidas por MEV das amostras nitretadas em 500 °C por: a) 5 minutos, b) 10 minutos e c) 15 minutos. ....	48
Figura 4.13: Imagens obtidas por MEV das amostras nitretadas em 600 °C por: a) 5 minutos, b) 10 minutos e c) 15 minutos. ....	49
Figura 4.14: Imagens obtidas por MEV das amostras nitretadas em 700 °C por: a) 5 minutos, b) 10 minutos e c) 15 minutos. ....	49
Figura 4.15: Imagens obtidas por AFM da superfície do filme de TiN tratado em 500 °C por 5 minutos em a) 2d e b) 3d. ....	50
Figura 4.16: Imagens obtidas por AFM da superfície do filme de TiN tratado em 500 °C por 10 minutos em a) 2d e b) 3d. ....	50
Figura 4.17: Imagens obtidas por AFM da superfície do filme de TiN tratado em 500 °C por 15 minutos em a) 2d e b) 3d. ....	51
Figura 4.18: Imagens obtidas por AFM da superfície do filme de TiN tratado em 600 °C por 5 minutos em a) 2d e b) 3d. ....	51
Figura 4.19: Imagens obtidas por AFM da superfície do filme de TiN tratado em 600 °C por 10 minutos em a) 2d e b) 3d. ....	51
Figura 4.20: Imagens obtidas por AFM da superfície do filme de TiN tratado em 600 °C por 15 minutos em a) 2d e b) 3d. ....	52
Figura 4.21: Imagens obtidas por AFM da superfície do filme de TiN tratado em 700 °C por 5 minutos em a) 2d e b) 3d. ....	52
Figura 4.22: Imagens obtidas por AFM da superfície do filme de TiN tratado em 700 °C por 10 minutos em a) 2d e b) 3d. ....	52
Figura 4.23: Imagens obtidas por AFM da superfície do filme de TiN tratado em 700 °C por 15 minutos em a) 2d e b) 3d. ....	53
Figura 4.24: Curvas obtidas em mapeamento por linha, obtidas por EDX, na região próxima da interface filme – substrato da amostra tratada em 500 °C por 10 minutos. ....	54
Figura 4.25: Curvas obtidas em mapeamento por linha, obtidas por EDX, na região próxima da interface filme – substrato da amostra tratada em 600 °C por 10 minutos. ....	55
Figura 4.26: Curvas obtidas em mapeamento por linha, obtidas por EDX, na região próxima da interface filme – substrato da amostra tratada em 700 °C por 10 minutos. ....	55
Figura 4.27: Curvas de carga aplicada × profundidade na região do filme de TiN (carregamento e descarregamento) para as amostras tratadas em 500 °C por 5, 10 e 15 minutos. ....	58
Figura 4.28: Curvas de carga aplicada × profundidade na região do filme de TiN (carregamento e descarregamento) para as amostras tratadas em 600 °C por 5, 10 e 15 minutos. ....	58
Figura 4.29: Curvas de carga aplicada × profundidade na região do filme de TiN (carregamento e descarregamento) para as amostra tratadas em 700 °C por 5, 10 e 15 minutos. ....	59

Figura 4.30: Curvas de carga aplicada × profundidade na região da interface (carregamento e descarregamento) para as amostras tratadas em 500 °C por 5,10 e 15 minutos.....	59
Figura 4.31: Curvas de carga aplicada × profundidade na região da interface (carregamento e descarregamento) para as amostras tratadas em 600 °C por 5, 10 e 15 minutos. ....	60
Figura 4.32: Curvas de carga aplicada × profundidade na região da interface (carregamento e descarregamento) para as amostras tratadas em 700 °C por 5,10 e 15 minutos. ....	60
Figura 4.33: Gráfico de módulo de elasticidade × profundidade das amostras submetidas a tratamentos térmicos em atmosfera de nitrogênio, com valores obtidos em 50 e 200 nm de profundidade aproximadamente.....	61
Figura 4.34: Gráfico de dureza × profundidade das amostras submetidas a tratamentos térmicos em atmosfera de nitrogênio, com valores obtidos em 50 e 200 nm de profundidade aproximadamente.....	61



## LISTA DE TABELAS

	<u>Pág.</u>
Tabela 2.1 - Valores de propriedades físicas e mecânicas do TiN.....	12
Tabela 2.2 - Aplicações tecnológicas de filmes de nitreto de titânio.....	13
Tabela 3.1 - Composição química característica do aço inoxidável aeronáutico 15-5 PH, fabricado pela Villares Metals S.A.....	24
Tabela 3.2 - Valores característicos de propriedades mecânicas do aço 15-5 PH. ....	25
Tabela 3.3 – Valores característicos de propriedades mecânicas do titânio. ....	25
Tabela 3.4 – Identificações das amostras de acordo com os tempos e temperaturas de tratamento térmico. ....	31
Tabela 4.1 - Valores da composição química da superfície do substrato de aço 15-5 PH, obtidas por EDX.....	38
Tabela 4.2 – Coloração e compostos químicos formados após os tratamentos térmicos das amostras de filme de titânio depositado na superfície do aço 15-5 PH. .	47
Tabela 4.3 – Valores de rugosidade superficial do filme de TiN.....	53
Tabela 4.4 - Valores de dureza e módulo de elasticidade das amostras após tratamentos térmicos em atmosfera de nitrogênio. ....	62
Tabela 4.5 - Dureza superficial e módulo de elasticidade de filmes de Ti e TiN e do aço 15-5 PH encontrados na literatura.....	62
Tabela 4.6 - Valores das razões H/E para os filmes e interfaces das amostras obtidas neste trabalho.....	63
Tabela 4.7 - Valores das razões H/E para o filme/substrato, filme/interface e interface/substrato das amostras obtidas neste trabalho. ....	64



## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

LAS	Laboratório Associado de Sensores e Materiais
CTE	Coordenadoria de Laboratórios Associados
INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
SPG	Serviço de Pós Graduação
MEMS	<i>Micro Electro Mechanical Systems</i>
CVD	<i>Chemical Vapor Deposition</i>
PVD	<i>Physical Vapor Deposition</i>
TiN	Nitreto de titânio
CFC	Estrutura cúbica de faces centradas
PH	<i>Precipitation hardening</i>
EB-PVD	<i>Electron Beam Physical Vapor Deposition</i>
EUA	Estados Unidos da América
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
EDX	<i>Energy Dispersive X-ray Spectroscopy</i>
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X
DRX	Difratometria de Raios X
AFM	<i>Atomic Force Microscopy</i>
Si	Silício
Li	Lítio
H1025	Condição de tratamento térmico H1025
HRC	Dureza Rockwell C
Ti	Titânio
JCPDS	<i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards</i>
Ra	Rugosidade aritmética
2d	Bidimensional
3d	Tridimensional
Ti <sub>2</sub> N	Nitreto de titânio
TiO <sub>2</sub>	Dióxido de titânio
USP	Universidade de São Paulo

IEAv Instituto de Estudos Avançados  
DCTA Departamento de Ciência e Tecnologia Aeroespacial

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\gamma$	Fase cristalina $\gamma$ do ferro ou austenita
$\lambda$	Comprimento de onda
$d$	Distância interplanar
$\theta$	Ângulo de incidência
$E_r$	Módulo de elasticidade reduzido
$E_s$	Módulo de elasticidade da amostra
$\nu_i$	Coefficiente de Poisson do indentador
$E_i$	Módulo de elasticidade do indentador
$\nu_s$	Coefficiente de Poisson da amostra
nm	Nanômetro
$\mu\text{m}$	Micrômetro
Å	Angstrom
$h_f$	Profundidade de impressão Residual
$h_c$	Profundidade de contato
$h_s$	Profundidade de depressão da amostra
$h_{\text{max}}$	Profundidade de penetração do indentador
$\alpha\text{-Ti}$	Fase alfa do titânio
$\beta\text{-Ti}$	Fase beta do titânio



## SUMÁRIO

	<u>Pág.</u>
<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	1
<b>2 ENGENHARIA DE SUPERFÍCIES</b> .....	3
2.1. Modificação de superfície de materiais .....	4
2.2. Tratamentos para modificações de superfícies de materiais com formação de interface definida ou abrupta.....	7
2.3. Tratamentos para modificações de superfícies de materiais sem formação de interface definidas.....	8
2.4. Tratamentos para obtenção de filmes com formação de interface diluída .....	10
2.5. Modificações de superfícies por filmes de TiN.....	12
2.6. Aço inoxidável aeronáutico 15-5 PH.....	13
2.7. Obtenção de filmes de titânio metálico por deposição física da fase vapor .....	14
2.8. Tratamento térmico de nitretação de superfícies de metais.....	15
2.9. Técnicas de caracterização de filmes depositados e das interfaces.....	16
2.10. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	17
2.11. Difratometria de Raios X (DRX).....	18
2.12. Espectrometria por Energia Dispersiva de Raios X (EDX).....	19
2.13. Microscopia de Força Atômica (AFM).....	20
2.14. Ensaio de nanoindentação .....	21
<b>3 METODOLOGIA E MATERIAIS</b> .....	23
3.1. Materiais Utilizados .....	24
3.2. Procedimentos Experimentais.....	25
3.2.1. Preparação das superfícies dos substratos .....	25
3.2.2. Caracterização das superfícies dos substratos.....	26
a) Caracterização por Difratometria de Raios X .....	26
b) Caracterização morfológica da superfície por MEV .....	27
c) Caracterização química por EDX .....	27
d) Caracterização da rugosidade superficial por AFM .....	27
3.2.3. Deposição de filme de titânio metálico por EB-PVD.....	27
3.2.4. Caracterização da superfície do filme de Ti e da interface filme-substrato....	28
a) Caracterização por Difratometria de Raios X .....	29
b) Caracterização morfológica da superfície por MEV .....	29
c) Caracterização química por EDX .....	29
d) Caracterização da rugosidade superficial por AFM .....	29
3.2.5. Tratamentos térmicos das superfícies dos filmes de titânio em atmosfera controlada de nitrogênio (nitretação).....	30
3.2.6. Caracterização das superfícies dos filmes de titânio nitretadas e da interface filme-substrato.....	32
3.2.7. Determinação de dureza e módulo de elasticidade por nanoindentação .....	32
<b>4 RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÕES</b> .....	37
4.1. Caracterização dos substratos de aço 15-5 PH.....	37
4.1.1. Caracterização das fases cristalinas por Difratometria de Raios X .....	37
4.1.2. Caracterização morfológica da superfície por MEV .....	37
4.1.3. Caracterização química por EDX.....	38
4.1.4. Caracterização da rugosidade superficial por AFM.....	39
4.2. Caracterização dos filmes de titânio metálico.....	40

4.2.1.	Caracterização das fases Cristalinas por Difratomia de Raios X .....	40
4.2.2.	Caracterização morfológica da superfície por MEV .....	41
4.2.3.	Caracterização da rugosidade superficial por AFM.....	41
4.2.4.	Caracterização química por EDX.....	43
4.3.	Caracterização das superfícies após tratamentos térmicos em atmosfera de nitrogênio.....	46
4.3.1.	Caracterização das fases cristalinas por Difratomia de Raios X .....	46
4.3.2.	Caracterização morfológica da superfície por MEV .....	48
4.3.3.	Caracterização da rugosidade superficial por AFM.....	50
4.3.4.	Caracterização química por EDX.....	53
4.3.5.	Determinação de dureza e módulo de elasticidade por nanoindentação .....	56
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES</b> .....	<b>67</b>
<b>6</b>	<b>TRABALHOS FUTUROS</b> .....	<b>69</b>
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>71</b>

# 1 INTRODUÇÃO

As indústrias aeronáuticas e espaciais têm cada vez mais necessitado de materiais mais leves, resistentes à fadiga e ao desgaste mecânicos e à corrosão química, com coeficientes de atrito pequenos, e que atendam aos requisitos específicos de aplicações diferentes, sob as mais variadas condições de operação. Com isso, vem crescendo a necessidade do desenvolvimento de novos materiais e principalmente de técnicas que permitam a modificação da superfície destes materiais, uma vez que a grande maioria das falhas, em peças e componentes, se originam a partir de suas superfícies e se propagam para os seus interiores [1,2].

Dentro desta perspectiva, os aços e suas ligas com superfícies modificadas por filmes (revestimentos), se tornaram alvo de grande interesse tecnológico, especialmente nas indústrias de alta tecnologia, como a aeronáutica e a espacial. Nestas aplicações, os requisitos de confiabilidade nas propriedades dos componentes e sistemas usados devem ser altos, pois estes não podem falhar em serviço, podendo ocorrer perdas catastróficas, inclusive de vidas [2].

A confiabilidade na performance de revestimentos superficiais está na sua capacidade de aderência ao substrato. Pesquisas e desenvolvimentos de adesão de materiais (como soldas, revestimentos) têm fornecido informações fundamentais que podem ser utilizadas na aderência de revestimentos [4-12].

O nitreto de titânio (TiN) apresenta valores grandes de dureza superficial, de resistência à corrosão e ao cisalhamento e baixo coeficiente de atrito, tanto na temperatura ambiente, quanto em temperaturas altas. Este material também possui valor de densidade relativamente baixo, que é um requisito importante para aplicações aeroespaciais [10,14].

O substrato escolhido foi o aço aeronáutico 15-5 PH, que é um dos aços mais importantes para a indústria aeronáutica, por apresentar as maiores resistências mecânicas e à corrosão entre os aços inoxidáveis [15]. Este material é utilizado na fabricação de partes móveis de trens de pouso em aeronaves. Esta aplicação, devido ao contato entre os componentes requer principalmente uma superfície com coeficiente de atrito baixo, dureza

superficial alta, resistência à corrosão química e estabilidade das propriedades na faixa de temperatura em que são expostos.

O Grupo de Pesquisas em Micro e Nanotecnologias Espaciais e Ambientais em Cerâmicas (TECAMB) do Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS) da Coordenadoria dos Laboratórios Associados (CTE) do INPE vem investigando a aderência de filmes de titânio metálico e de nitreto de titânio em substratos metálicos desde 1998 [13-14]. No entanto, o estudo sobre aderência de TiN utilizou técnicas de deposição por plasma reativo, onde o plasma de Ti reagia com o plasma de N. O substrato possuía um filme depositado via deposição física da fase vapor com vaporização do titânio metálico via feixe de elétrons (EB-PVD - *Electron Beam Physical Vapor Deposition*). Trata-se de um procedimento muito sofisticado e foi utilizado para estudo científico de formação de interfaces com variação gradativa de composição obtida por solução sólida termicamente ativada (interfaces diluídas). No entanto, este processo dificilmente poderá ser utilizado na indústria devido às dificuldades de operação do equipamento, reprodutibilidade e custo alto.

Neste trabalho é proposto um estudo de viabilidade de formação destas interfaces, utilizando uma combinação de técnicas passíveis de serem utilizadas na indústria. Os requisitos para a escolha das técnicas foram facilidade de utilização, custo e reprodutibilidade e confiabilidade nas propriedades requeridas para a aplicação. Desta forma, foram utilizadas: i) a técnica de deposição EB-PVD para obtenção de um filme de titânio metálico e ii) tratamento térmico em atmosfera de nitrogênio para a obtenção do filme TiN.

## 2 ENGENHARIA DE SUPERFÍCIES

As modificações de superfícies de materiais datam desde os primórdios da civilização humana, quando o homem começou a fabricar e dar forma para ferramentas feitas de pedra, madeira e depois metal. No entanto, foi no século XX que o desenvolvimento da Engenharia de Materiais, como ciência, apresentou saltos surpreendentes, devido aos avanços tecnológicos no campo da engenharia de superfícies, sobretudo devido à incorporação da tecnologia de plasmas aos tratamentos convencionais, e ao avanço no desenvolvimento de bombas de vácuo nas últimas décadas [10-11]. A Engenharia de Superfícies, especialmente, o estudo e crescimento de filmes finos, tiveram grande relevância nas últimas duas décadas. Pode-se definir como sendo filmes finos, filmes aderidos em substratos relativamente espessos, materiais multicamadas e filmes padronizados em vários tipos de substratos. Têm sido alcançados avanços significativos na obtenção e processamento destes tipos de materiais para propósitos mais específicos e aplicações, assim como a caracterização de filmes com espessuras cada vez menores, tem sido a chave para o progresso da engenharia moderna. Os filmes finos têm sido introduzidos para conseguir-se uma grande variedade de características desejáveis nos mais diferentes campos da engenharia, tais como microeletrônica, sistemas micro – eletro - mecânicos ou MEMS (*Micro-Electro-Mechanical Systems*), e revestimentos introduzidos para melhorar as características térmicas, mecânicas, tribológicas, ambientais, ópticas, elétricas, magnéticas, entre outras, envolvendo diversos ramos da matemática, física, química, ciência dos materiais e engenharias [10-11, 14,17].

A motivação para a modificação superficial de um determinado material se dá pelo fato de raramente um material exibir todas ou pelo menos a maioria das propriedades desejadas, sejam elas mecânicas, químicas, elétricas, ópticas entre outras, necessárias para uma determinada aplicação. Muitas vezes é necessário que a superfície tenha propriedades diferentes daquelas do interior do material. É conhecido o fato de que muitas falhas têm ocorrido em decorrência de fenômenos localizados nas superfícies tais como trincas, inclusões, contorno de grão [10-12].

## 2.1. Modificação de superfície de materiais

Atualmente, as técnicas mais utilizadas para a formação de camadas superficiais são divididas em seis grupos: mecânicas, termomecânicas, térmicas, termoquímicas, eletroquímicas e químicas, e físicas. Cada tipo de modificação pode nos fornecer tipos diferentes de superfícies, com determinadas espessuras e aplicações, sendo possível utilizar em conjunto mais de uma técnica, de acordo com as necessidades específicas de cada aplicação [1,11,15-16].

As diferentes técnicas de formação de camadas superficiais podem resultar em modificações superficiais com formação de interface (recobrimento por filmes) e sem a formação de interface (modificações superficiais por tratamentos térmicos, químicos, termoquímicos, plasmas e implantação de íons).

A interface pode ser definida como uma região na estrutura dos materiais em que ocorrem mudanças das propriedades físicas, químicas e estruturais. Estas diferenças de propriedades induzem o sistema filme-substrato, a apresentar comportamentos químicos, físicos e estruturais diferentes entre a superfície (filme) e o restante do corpo da peça (substrato). No caso de filmes, as interfaces são superfícies internas, formadas pela superfície interna do filme e pela superfície externa do substrato [14,16].

A interface formada vai depender entre outros fatores, principalmente da morfologia do substrato, interações químicas, taxa de difusão, e processos de nucleação. Existem pelo menos 4 tipos de interfaces que podem ser distinguidas em:

**a) Interface Abrupta** – é caracterizada por uma mudança repentina (abrupta) do filme para o substrato dentro de uma distância de 1 até 3 Å. Esse tipo de interface ocorre devido á pequena interação entre os átomos do filme e do substrato e baixas taxas de difusão/interdifusão. Neste tipo de interface, tensões e defeitos são confinados em uma estreita região planar onde os coeficientes de tensão são altos. A adesão do filme neste caso será baixa, pois a interface formada é estreita e incapaz de absorver tensões [11,14,16].

Na Figura 2.1 é mostrada uma representação esquemática deste tipo de interface.

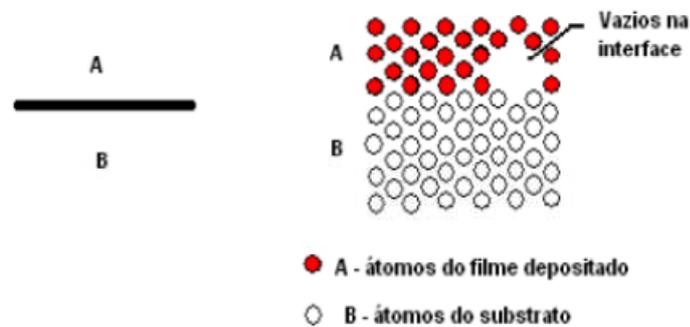


Figura 2.1: Interface com variação abrupta da concentração  
 Fonte: [16]

b) **Interface composta** – são caracterizadas por uma estrutura de monocamada ou multicamada com espessuras de várias camadas atômicas que é criada pela reação química e difusão entre os átomos do filme e do substrato (Figura 2.2). Neste tipo de interface, os átomos do filme e do substrato reagem quimicamente formando um ou mais compostos químicos. Devido às altas tensões geradas por mudanças volumétricas acompanhadas por reação, os compostos formados são geralmente frágeis. A adesão é geralmente de boa qualidade se a camada de interface é fina e se houver difusão suficiente de átomos do filme para dentro do substrato e vice versa, porém é mais pobre se interfaces mais espessas ocorrerem e se a difusão de átomos entre as camadas (filme e substrato) não for suficiente [11,14,16].

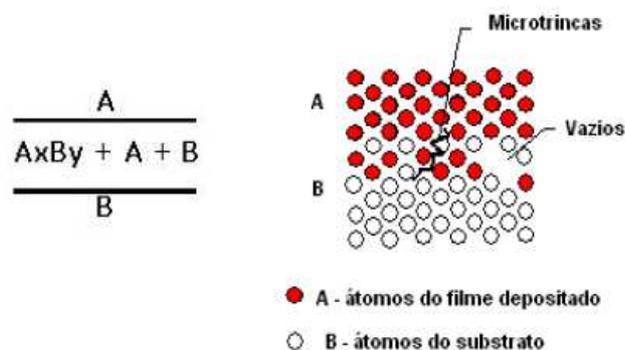


Figura 2.2: Interface composta  
 Fonte: [16]

**c) Interface de difusão** – são caracterizadas por uma mudança gradual em composição entre o filme e o substrato. A solubilidade mútua do filme e do substrato evita a formação de compostos na interface (Figura 2.3). Neste tipo de interface os átomos do filme penetram no substrato e vice-versa. Em geral a interface por difusão é boa, pois as propriedades variam gradativamente do filme para o substrato, criando uma interface capaz de absorver tensões. Exemplos importantes desta interface são encontrados nos sistemas poliméricos que são usados como adesivos [14,16].

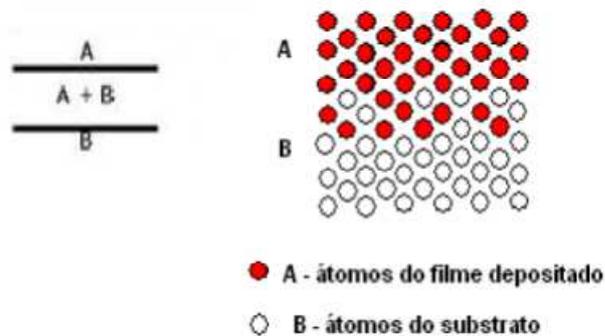


Figura 2.3: Interface de difusão

Fonte: [16]

**d) Interface com ancoramento mecânico** – são caracterizadas por ancoramentos mecânicos do material depositado com uma superfície rugosa de substrato (Figura 2.4). Neste caso, a resistência da adesão depende primariamente das propriedades mecânicas do filme e do substrato bem como da geometria da interface. Neste caso, a rugosidade, riscos, ou poros entre o filme e o substrato podem levar á uma ancoragem do filme ao substrato e consequentemente a uma adesão filme-substrato de qualidade [11,14,16].

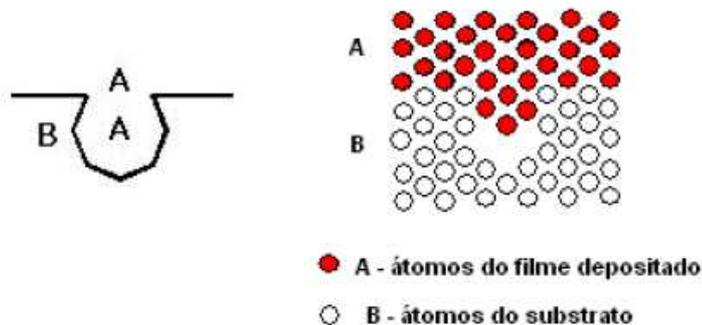


Figura 2.4: Interface por ancoramento mecânico

Fonte: [16]

## 2.2. Tratamentos para modificações de superfícies de materiais com formação de interface definida ou abrupta

Os tratamentos superficiais com formação de interface definida podem ser divididos em [10,11,14,16]:

- Tratamentos eletroquímicos;
- Deposição via fase vapor;
- Deposição por *sputtering*;
- Deposição por plasma: *ion plating*, CVD, PVD, combinação CVD/PVD e deposição por arco catódico.

A Figura 2.5 mostra representações esquemáticas da distribuição atômica e curva de variação da composição química em função da profundidade características deste tipo de tratamentos superficiais de materiais.

As principais vantagens das técnicas de modificação de superfície de materiais com formação de interface definida são:

- Técnicas que utilizam baixa energia para deposição;
- O custo dos equipamentos é relativamente baixo e
- Não precisa de mão de obra altamente especializada.

As principais desvantagens das técnicas de modificação de superfície de materiais com formação de interface definida são:

- Termodinâmicas: Muitos compostos metaestáveis não se formam nas temperaturas e pressões utilizadas;
- Físicas: Alguns materiais não se difundem satisfatoriamente na estrutura do substrato, gerando falhas na aderência do filme;
- Ambientais: Alguns processos podem produzir subprodutos tóxicos que são danosos ao meio ambiente;
- Dimensionais: Em muitos casos onde a tolerância dimensional é muito pequena, estes processos são inadequados e
- Microestruturais: Podem ocorrer mudanças microestruturais indesejáveis durante o processo.

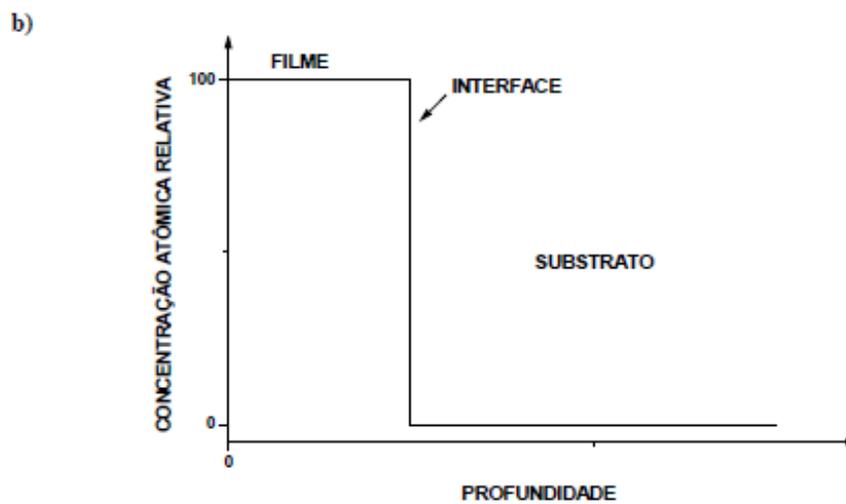
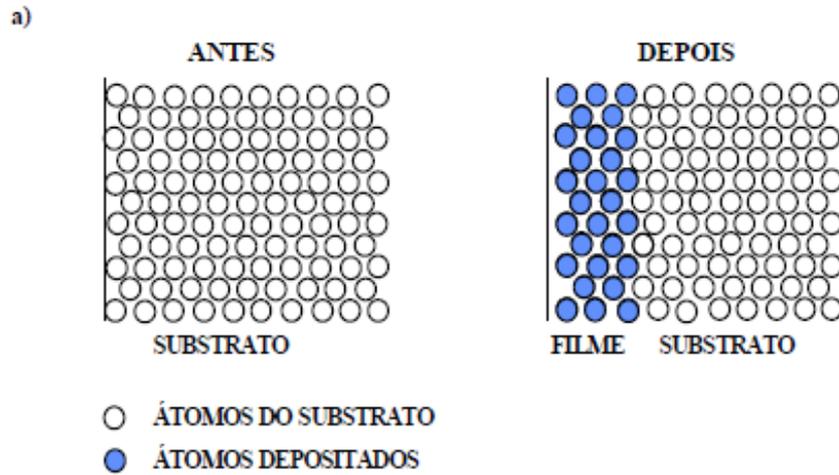


Figura 2.5: a) Distribuição característica dos átomos do filme e do substrato em técnicas com formação de interface definida e b) Representação gráfica da variação da concentração dos átomos do filme e do substrato em técnicas com formação de interface definida.

Fontes: [14,16]

### 2.3. Tratamentos para modificações de superfícies de materiais sem formação de interface definidas

Os tratamentos superficiais sem formação de interface definida podem ser divididos em [10,11,14,16]:

- Tratamentos térmicos;
- Tratamentos químicos;

- Tratamentos termoquímicos (nitretação, cementação, nitro-carbonetação, boretação, carbo-boretção);
- Tratamentos por plasma e
- Implantação iônica: Feixe de íons e imersão em plasmas.

As representações esquemáticas da distribuição atômica e da curva de variação da composição química em função da profundidade características destes tipos de tratamentos superficiais de materiais são mostradas na Figura 2.6.

As principais vantagens da utilização das técnicas de modificações de superfícies de materiais sem formação de uma interface definida são:

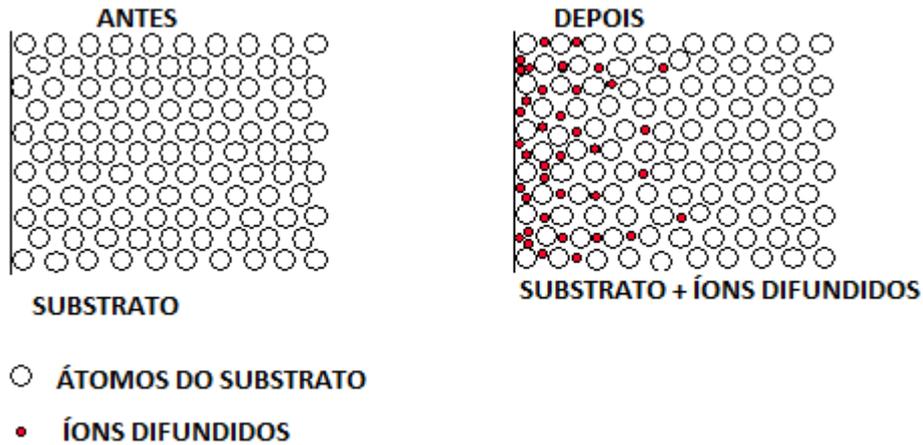
- Rapidez: Em alguns casos a duração do tratamento é de poucos minutos;
- Limpeza: Resultam em superfícies sem resíduos indesejáveis;
- Meio Ambiente: São produzidos poucos resíduos tóxicos;
- Dimensional: As variações dimensionais são muito pequenas;
- Termodinâmica: Permite a formação de compostos estáveis e/ou metaestáveis;
- Física: Permite a implantação de qualquer espécie atômica em qualquer material (substrato).

As principais desvantagens das modificações de superfícies de materiais sem a formação de uma interface definida são:

- O custo dos equipamentos é relativamente alto;
- Necessita de mão de obra altamente especializada;
- A deposição, em alguns casos, depende da linha de visão, dependendo da geometria da peça em que a deposição irá ocorrer;
- A espessura da camada implantada tende a ser pequena, da ordem de 5 a 500 nm e
- Teoricamente, qualquer elemento ou composto químico pode ser implantado/formado, mas na prática, existem dificuldades em vaporizar e

ionizar certos metais e alguns compostos químicos em densidades apropriadas.

a)



b)

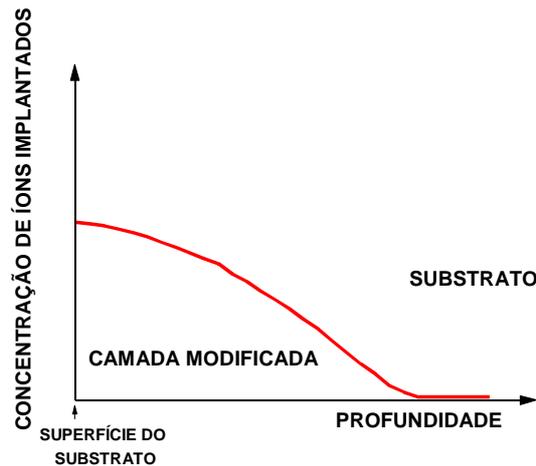


Figura 2.6 - Modificação de superfície de materiais com variação gradual da composição química a partir da superfície: a) estrutura cristalina mostrando a interface diluída e b) curva característica da concentração atômica relativa do elemento químico em função da profundidade de penetração do átomo a partir da superfície.

Fontes: [14,16]

#### 2.4. Tratamentos para obtenção de filmes com formação de interface diluída

A combinação das técnicas de deposição de átomos e de difusão ativada termicamente e/ou implantação de íons visa diluir a interface filme-substrato,

como mostrado esquematicamente na Figura 2.7. Esta técnica, chamada mistura de íons (*ion mixing*) deve ser aplicada em situações onde é difícil se obter a diluição da interface entre o filme depositado e o substrato. Geralmente, a diluição desta interface é obtida por processos tradicionais como a difusão termicamente ativada, ou por processos mais sofisticados como implantação iônica intercalada com deposição de filmes muito finos. A escolha do(s) processo(s) deve ser baseada em uma série de fatores, tais como, grau de compatibilidade de tamanho e/ou carga dos íons envolvidos (para formação de soluções sólidas), capacidade de formação de compostos químicos entre os átomos do filme e do substrato e grau de coerência cristalográfica na interface [10,11,14,16]:

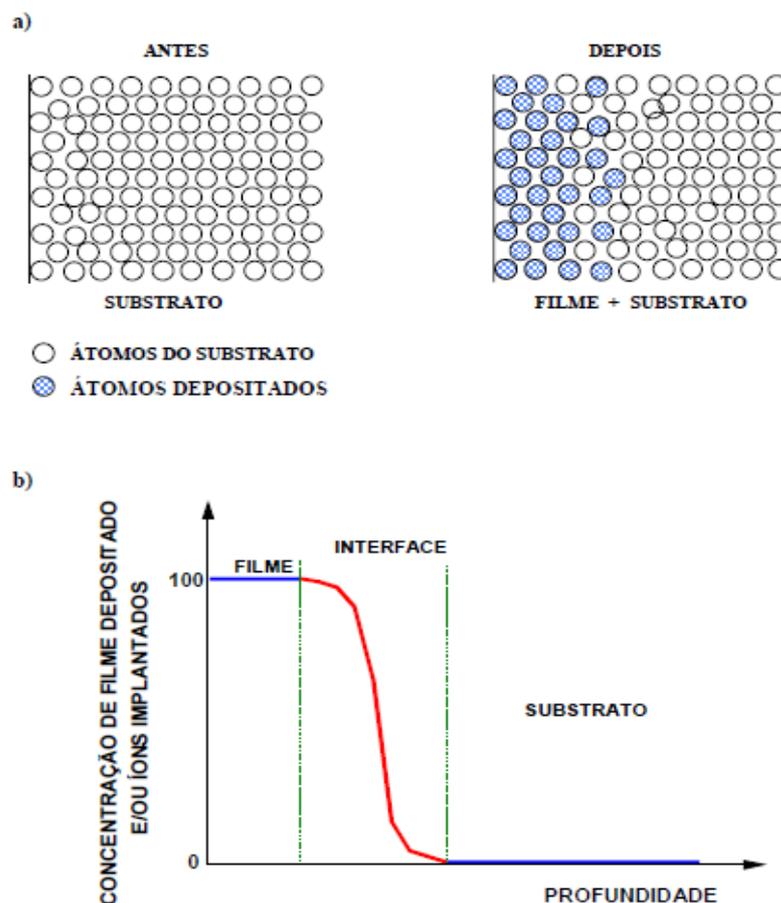


Figura 2.7: a) Distribuição característica dos átomos do filme e do substrato em técnicas sem formação de interface definida e b) Representação gráfica da variação da concentração dos átomos do filme e do substrato em técnicas sem formação de interface definida.

Fontes: [14,16]

## 2.5. Modificações de superfícies por filmes de TiN

A maioria das aplicações de materiais metálicos usados na tecnologia moderna requer propriedades diferentes da liga como um todo, e da sua superfície em geral, motivados pela compreensão de que a superfície para um grande número de aplicações é a parte mais importante dos componentes. Muitas falhas em componentes têm sido associadas aos fenômenos localizados na sua superfície, tais como: trincas, inclusões, contornos de grão, etc. Para a liga, os requisitos mais desejáveis são: tenacidade, resistência à tração, compressão, fadiga e cisalhamento, enquanto que para a superfície são desejáveis propriedades como resistência a oxidação, desgaste, erosão, baixo coeficiente de atrito, e alta dureza [18-24].

Os filmes de nitretos de cátions metálicos, especialmente de titânio, têm demonstrado ser de grande interesse em aplicações onde são necessários valores grandes de dureza superficial, resistência à corrosão e ao cisalhamento, tanto em temperaturas ambiente e alta (em ambientes não oxidantes) e valores pequenos de coeficiente de atrito. O nitreto de titânio é um candidato para muitas aplicações tecnológicas, pois possui uma densidade baixa ( $5,43 \text{ g/cm}^3$ ), baixa condutividade elétrica e térmica, inércia química em temperaturas elevadas, e possui uma coloração dourada, o que o torna atrativo para revestimentos decorativos [10,11,18-24]. Na Tabela 2.1 são apresentados os valores das principais propriedades físicas e mecânicas do nitreto de titânio, para aplicações aeroespaciais.

Tabela 2.1 - Valores de propriedades físicas e mecânicas do TiN

Forma Cristalina	CFC
Parâmetro de rede (a)	0,424 nm
Composição	TiN <sub>0,6</sub> até TiN <sub>1,1</sub>
Cor	Dourada
Densidade	$5,43 \text{ g/cm}^3$
Ponto de Fusão	2950 °C
Dureza	18–21 GPa
Modulo de Elasticidade	250-300 GPa

Fonte: [20]

Tabela 2.2 - Aplicações tecnológicas de filmes de nitreto de titânio

ÁREAS DE APLICAÇÃO	TIPOS DE APLICAÇÕES
Medica e Odontológica	Revestimentos de instrumentos cirúrgicos, próteses ortopédicas, implantes ortopédicos.
Mecânica	Aumenta a vida útil de ferramentas de corte, de matrizes para estampagem e de peças para turbinas e compressores, proteção de superfícies para uso em ambientes quimicamente agressivos, minimiza o desgaste de rolamentos de esferas. Baixo coeficiente de atrito, excelente barreira de difusão atômica e iônica.
Química	Material estável quimicamente
Microeletrônica	Dispositivos eletrônicos mais rápidos e termicamente mais eficientes. Funciona também como barreira condutora entre o silício os contatos metálicos do circuito integrado.
Espacial	Dispositivos eletrônicos

Fontes: [10,14]

## 2.6. Aço inoxidável aeronáutico 15-5 PH

A terminologia PH significa *precipitation hardening* ou endurecimento por precipitação. O tratamento de endurecimento por precipitação foi descoberto em 1906 por um metalurgista alemão chamado Alfred Wilm, e é realizado com a finalidade de melhorar as propriedades mecânicas do material (limite de escoamento, limite de resistência à ruptura e resistência à corrosão), mantendo ainda uma dureza adequada [15].

Estes aços inoxidáveis apresentam maiores resistências mecânicas e resistência à corrosão em relação às demais ligas convencionais de aços

inoxidáveis devido à porcentagem de cromo, níquel e outros elementos de liga adicionados em sua composição [15].

Os aços inoxidáveis endurecidos por precipitação são muito utilizados na indústria aeronáutica, pois além de apresentarem boas propriedades mecânicas, possuem boa soldabilidade. Estes aços são usados geralmente em peças que necessitam de altas resistências mecânicas e à corrosão, como peças de trem de pouso, eixos, discos, longarinas, etc. [15,25].

## **2.7. Obtenção de filmes de titânio metálico por deposição física da fase vapor**

A deposição física via fase vapor ou *Physical Vapor Deposition* (PVD) é uma técnica onde processos físicos, tais como evaporação, sublimação ou bombardeamento iônico em um alvo, facilitam a transferência de átomos de um material sólido para um substrato [10,11,17]. Neste processo, energia térmica é fornecida para aquecer o alvo (material a ser depositado) e vaporizar os átomos para que eles sejam depositados no substrato. Os átomos evaporados viajam dentro de uma câmara á vácuo e se condensam na superfície do substrato. A taxa de deposição é geralmente denotada pelo número de átomos que chegam ao substrato por unidade de tempo. A pressão da câmara geralmente fica na ordem de  $10^{-8}$  bar. Nesta pressão o número de colisões entre os átomos evaporados do alvo e alguma outra molécula residual é mínimo, garantindo que os átomos evaporados do alvo tenham um caminho retilíneo até o substrato [17].

A técnica de evaporação por feixe de elétrons combinada com deposição física via fase vapor (*Electron Beam Physical Vapor Deposition* - EB-PVD) é muito utilizada para deposição de filmes de metais refratários como é o caso do titânio. O feixe de elétrons é utilizado para vaporizar os átomos do alvo. As principais vantagens da técnica de EB-PVD são [26-27]:

- Energia de ativação baixa (na faixa de 100-600 °C);
- Pode evaporar em altas taxas (até 150  $\mu\text{m}/\text{min}$ );
- Forma filmes com superfícies pouco rugosas e microestrutura uniforme;
- Não poluente;

- Teoricamente, pode evaporar qualquer material.

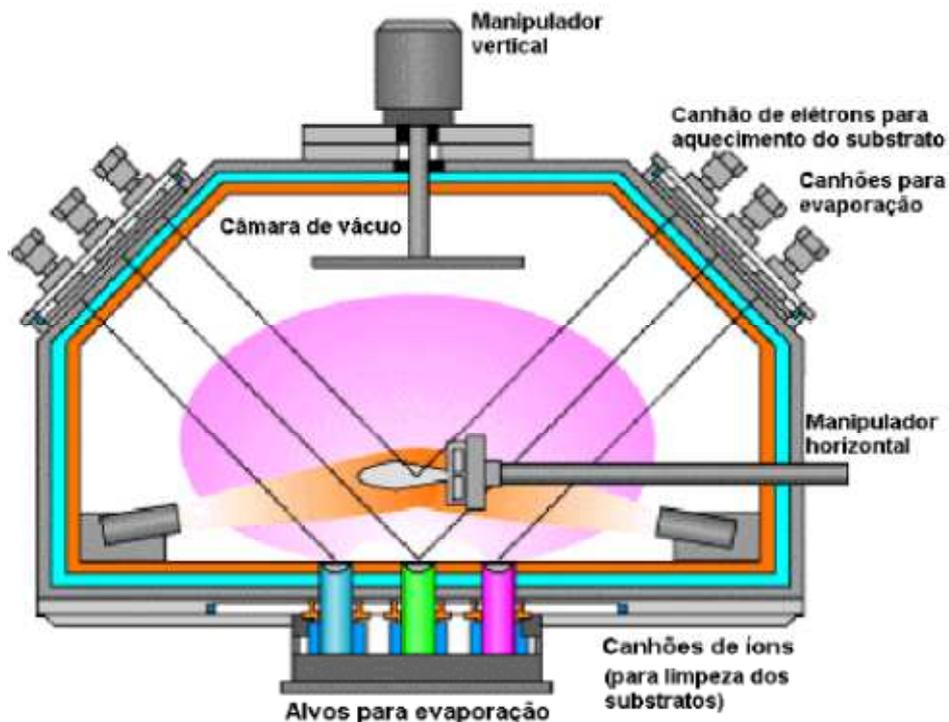


Figura 2.8: Esquema básico de um equipamento de EB-PVD.

Fonte: [27]

## 2.8. Tratamento térmico de nitretação de superfícies de metais

A nitretação gasosa é um tratamento superficial termoquímico que teve seu desenvolvimento a partir do início do século XX por Adolph Machlet, um engenheiro que trabalhava para uma companhia americana chamada Gas Company, em New Jersey, EUA. Ele descobriu que a carbonetação causava distorções indesejadas na microestrutura dos aços e descobriu também através de experimentos, que o nitrogênio tinha boa solubilidade no ferro, além de promover o aumento de resistência ao desgaste, corrosão, e da resistência mecânica (resistência à tração, fadiga e fluência).

Desde então, a nitretação tem sido utilizada para aumentar a resistência ao desgaste, resistência à corrosão, e a resistência mecânica (resistência à tração, fadiga e fluência) nos aços e suas ligas [10,28].

A nitretação gasosa consiste na introdução de nitrogênio na superfície dos aços, através de uma atmosfera rica em nitrogênio e em altas temperaturas (geralmente entre 1000 e 1200 °C) [29]. O nitrogênio penetra intersticialmente na rede cristalina do substrato, formando uma solução sólida.

Para garantir o atingimento das propriedades desejadas (aumento da dureza, resistência à tração, fadiga e limite de escoamento) é necessário um controle dos parâmetros do processo, principalmente do tempo, da temperatura e da atmosfera de nitretação [30].

As principais vantagens da nitretação são:

- Alta dureza superficial com aumento da resistência ao desgaste e risco de descolamento pequeno;
- Alta resistência à fadiga;
- Melhora da resistência à corrosão em aços não inoxidáveis;
- Elevada estabilidade dimensional e
- Sem risco de empenamento.

## **2.9. Técnicas de caracterização de filmes depositados e das interfaces**

Com o avanço da Engenharia de Superfícies, que se deu principalmente nas últimas três décadas do século XX, com o desenvolvimento e a incorporação da tecnologia de plasmas aos tratamentos convencionais (nitretação, carbonetação, cementação, etc.), houve a necessidade do desenvolvimento e aprimoramento de novas técnicas de caracterização. De acordo com o tipo, forma de obtenção e utilização de cada material com superfície modificada, são necessárias um conjunto de técnicas apropriadas para caracteriza – la [10,11,14,16,17].

As técnicas comumente utilizadas para a caracterização do substrato e do filme são [10,14,16,31]:

- MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura) – observação de rugosidade superficial, grãos, contorno de grãos, defeitos como poros, riscos, e microtrincas;

- EDX (Espectrometria por Energia Dispersiva de Raios X, *Energy Dispersive X - Ray Spectrometry*) – análise qualitativa e semiquantitativa de elementos químicos presentes;
- AFM (*Atomic Force Microscopy*) - análise da rugosidade superficial;
- DRX (Difratometria de Raios X) – identificação de elementos e compostos químicos e suas estruturas cristalinas.

As técnicas utilizadas para a caracterização das superfícies e interfaces modificadas e seus objetivos são [10,14,16,31]:

- EDX (*Energy Dispersive X - Ray Spectrometry* – Espectrometria por Energia Dispersiva de Raios X) - analisar a interface filme-substrato de aço para investigar a ocorrência de difusão ou interdifusão dos átomos do substrato e dos átomos do filme;
- DRX (Difratometria de Raios X) – Identificar a formação dos compostos químicos e os planos preferenciais de crescimento;
- AFM (*Atomic Force Microscopy* - Microscopia de força atômica) - analisar a rugosidade superficial e
- Ensaio de Nanoindentação - medição da dureza superficial e em profundidade e determinação dos módulos de elasticidade dos substratos, dos filmes e das interfaces.

## **2.10. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

A microscopia eletrônica de varredura é uma das técnicas mais usadas para a caracterização morfológica e microestrutural da superfície dos materiais [31].

Nesta técnica, um feixe de elétrons é direcionado sobre a superfície da amostra e atravessa sua camada superficial. Enquanto o feixe de elétrons interage com a amostra, são criados vários sinais (elétrons secundários, correntes internas, emissão de fótons, etc.), e todos estes sinais podem ser detectados apropriadamente por detectores especiais. Usando estes sinais para modular o brilho de um tubo de raio catódico, uma imagem é formada na tela, e pode ser altamente ampliada, se assemelhando muito com uma imagem de um

microscópio tradicional, mas com uma magnitude muito maior, revelando contorno de grão, riscos, poros, manchas, etc. [31,44].

Na Figura 2.9 é mostrado um arranjo esquemático do funcionamento de um MEV característico.

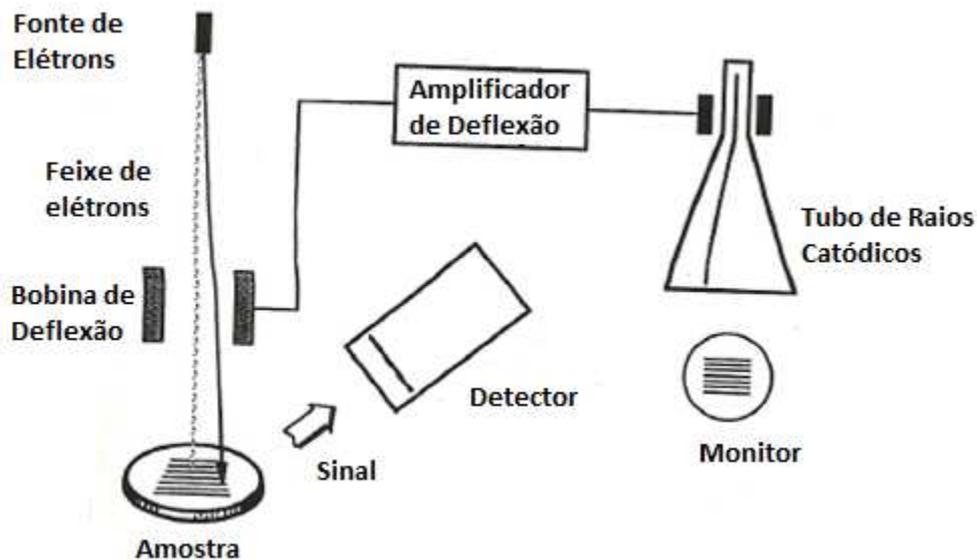


Figura 2.9: Esquema de funcionamento de um MEV  
Fonte: [31]

## 2.11. Difratometria de Raios X (DRX)

A Difratometria de Raios X é uma das técnicas mais antigas de caracterização de materiais. Esta técnica possibilita a identificação de compostos químicos, fases cristalinas dos materiais, assim como a avaliação de tamanho de cristais e estado de tensões residuais [31].

Na Difratometria de Raios X, um feixe de raios X, com comprimento de onda na ordem de 0,5-2 Å, incide em uma espécie e é difratado pelas fases cristalinas presentes naquela espécie de acordo com a lei de Bragg ( $\lambda = 2d \sin\theta$ ), onde  $d$  é o espaço entre os planos atômicos,  $\theta$  é o ângulo de difração e  $\lambda$  é o comprimento de onda. A intensidade do raio X difratado pode ser medida como uma função do ângulo de difração  $2\theta$  e das orientações dos planos atômicos

presentes naquela espécie. Esse padrão de difração é usado para identificar as fases cristalinas da espécie e medir suas propriedades estruturais, incluindo deformação, epitaxia e o tamanho e orientação dos cristais e arranjos espaciais dos átomos. Esta técnica pode também determinar perfis de concentração, espessura do filme, e arranjos atômicos em materiais amorfos. Para a identificação da espécie, existem padrões catalogados que podem ser comparados aos resultados obtidos, sendo possível assim, caracterizar a espécie [31,44].

Na Figura 2.10 é mostrado o funcionamento de um difratômetro de raios X característico.

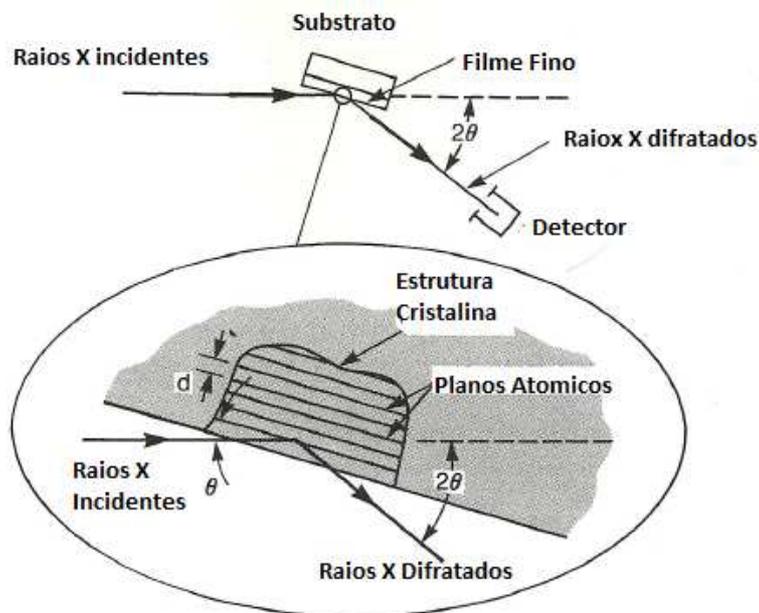


Figura 2.10: Esquema de funcionamento de um difratômetro de raios X

Fonte: [31]

## 2.12. Espectrometria por Energia Dispersiva de Raios X (EDX)

Esta é uma técnica de análise de espectroscopia, que é geralmente usada acoplada com um MEV. Nesta técnica tem – se um detector de material semiconductor, geralmente de silício ou lítio (Si, Li), embora possa ser constituído de outros elementos, que detecta os raios X emitidos, e um analisador multicanal cuja função é converter a energia dos raios X em

contagem eletrônica. Quando um feixe de raios X incide no detector de silício ou lítio, há uma interação com um elétron dos átomos de silício (ou lítio), produzindo – se um fotoelétron de alta energia. Esse fotoelétron dissipa sua energia em interações que estimulam elétrons da banda de valência para a banda de condução, deixando buracos na banda de valência. Com isso tem-se a formação de pares de elétrons-buracos e existe uma correlação boa entre o número de elétrons-buracos e a quantidade de energia dissipada, sendo possível identificar os elementos presentes através desta correlação, seja na superfície da amostra, ou em sua seção transversal. Para isso as amostras devem estar bem lixadas e polidas [14,31].

### **2.13. Microscopia de Força Atômica (AFM)**

Nesta técnica de caracterização, as forças interatômicas entre átomos da superfície de um determinado material e átomos da ponta de uma espécie de agulha bem fina (com diâmetro da ordem de 100 a 800 Å), acoplada em um cantilever são medidas, sendo possível correlacionar a deflexão do cantilever em função do tempo e formar uma imagem topográfica em dimensão 2d e 3d da superfície com resolução da ordem de poucos nanômetros. Neste equipamento há um sistema mecânico de escaneamento (geralmente piezelétrico), um feixe de laser para excitar os elétrons da agulha, um método para captar a deflexão do cantilever, um sistema de realimentação para monitorar e controlar a força aplicada ao cantilever e um display para converter o sistema força-posição em uma imagem [31,45].

Na Figura 2.11 é mostrado o funcionamento de um microscópio de força atômica característico.

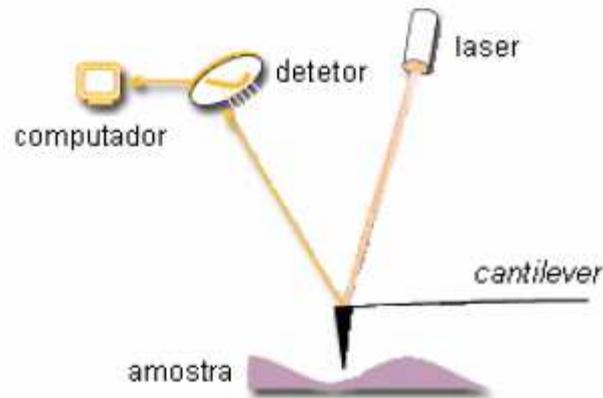


Figura 2.11: Esquema de funcionamento do AFM.

Fontes: [14,31]

#### 2.14. Ensaio de nanoindentação

A dureza é uma importante propriedade mecânica dos materiais. Antigamente ela era definida apenas como a habilidade de um material riscar outro material, ou seja, o material mais duro conseguiria riscar (deixar marcas) em um material menos duro. Atualmente a dureza pode ser definida como uma medida da resistência de um determinado material à deformação plástica localizada. Outra propriedade importante é o módulo de elasticidade que pode ser definido como a resistência de um material à deformação elástica. O módulo de elasticidade pode ser conhecido também como módulo de *Young*. Ele pode ser calculado através do coeficiente angular da parte linear da curva tensão – deformação de um material [32-35].

Os ensaios de nanoindentação são um dos meios mais utilizados atualmente para a obtenção dos valores de dureza e do módulo de elasticidade de filmes finos [32-41].



### 3 METODOLOGIA E MATERIAIS

Os aços e suas ligas são usados em uma grande variedade de aplicações tecnológicas importantes, desde as mais simples até as mais complexas. Neste trabalho foi escolhido como substrato o aço 15-5 PH que é de relevante importância para a indústria aeronáutica, pois este aço apresenta as melhores resistências mecânicas e à corrosão entre os aços inoxidáveis, além de ter boa soldabilidade [15].

Baseados no conhecimento de que a superfície dos materiais é a parte mais importante, pelo fato de muitas falhas começarem nesta região, é necessário que a superfície tenha propriedades diferentes do substrato [14,16].

Neste trabalho, foi escolhido o titânio para recobrir o substrato para posteriormente se obter a camada de nitreto de titânio pela reação química com nitrogênio, em um processo termicamente ativado. Os filmes de nitretos de cátions metálicos, especialmente de titânio, têm demonstrado ser de grande interesse em aplicações onde são necessários valores grandes de dureza superficial, resistência à corrosão e ao cisalhamento, tanto em temperaturas ambiente e alta (em ambientes não oxidantes) e valores pequenos de coeficiente de atrito.

Serão utilizadas técnicas convencionais e economicamente viáveis para a modificação superficial do substrato. Além disto, é necessário que os processos resultem em produtos com reprodutibilidade e confiabilidade altas, para aplicação como revestimentos de peças componentes de trens de pouso em aeronaves.

A proposta é estudar técnicas que permitam a diluição da interface entre filme de TiN e substrato de aço inoxidável aeronáutico 15-5 PH, visando o aumento da aderência do filme ao substrato. Serão realizadas investigações sobre os mecanismos de diluição e formação de interfaces, de forma a permitir o projeto de filmes funcionais de nitreto de titânio aderentes em superfícies de aço, suas caracterizações e de suas interfaces filme-substrato.

### 3.1. Materiais Utilizados

Os materiais selecionados para serem utilizados neste projeto foram:

1. Aço inoxidável aeronáutico 15-5 PH - Este aço é geralmente bastante utilizado na indústria aeronáutica por apresentar as maiores resistências entre os aços inoxidáveis, além de uma boa resistência a corrosão. É utilizado em peças como pilone de sustentação de motores (longarinas, pinos, revestimentos) e peças de trem de pouso (discos, eixos, cilindros), entre outros. O aço utilizado neste trabalho foi cedido pela Villares Metals S.A., na condição H1025. Sua composição química e valores de propriedades mecânicas informadas pelo fabricante são mostrados nas Tabelas 3.1 e 3.2, respectivamente.

Tabela 3.1 - Composição química característica do aço inoxidável aeronáutico 15-5 PH, fabricado pela Villares Metals S.A.

<b>Elemento químico</b>	<b>Quantidade relativa (%)</b>
C	0,07
Si	1,0
Ni	3,5
Mg	1,0
Cr	14,0
Cu	2,5
Fe	77,93

Fonte: [25]

Tabela 3.2 - Valores característicos de propriedades mecânicas do aço 15-5 PH.

<b>Propriedade</b>	<b>Valor</b>
Tensão de escoamento (MPa)	1136
Tensão de ruptura (MPa)	1173
Dureza (GPa)	3,82-3,92
Módulo de elasticidade (GPa)	200

Fontes: [24-25,40]

2. Titânio – Titânio puro comercial (CP), proveniente da empresa Leybold Heraeus, com grau de pureza de 99,5%.

Tabela 3.3 – Valores característicos de propriedades mecânicas do titânio.

<b>Propriedade</b>	<b>Valor</b>
Tensão de escoamento (MPa)	170-310
Tensão de ruptura (MPa)	240
Dureza (GPa)	1,2
Módulo de elasticidade (GPa)	105

Fonte: [46]

3. Nitrogênio gasoso, fornecido pela empresa White Martins, com grau de pureza de 99,998 %.
4. Argônio, fornecido pela empresa White Martins, com grau de pureza de 99,998 %.

## **3.2. Procedimentos Experimentais**

### **3.2.1. Preparação das superfícies dos substratos**

Foram preparadas 22 amostras de aço 15-5 PH, com diâmetro de 12 mm e espessura de 4 mm.

Todas as amostras foram lixadas e polidas (apenas uma superfície). O polimento foi realizado em uma politriz automática da marca AROTEC, modelo

APL-4D. As lixas utilizadas foram fabricadas pela Siawat. No procedimento de lixamento foram utilizadas lixas para operação a úmido com abrasivos de SiC, na seguinte ordem: 320, 600, 800 e 1200 *mesh*.

Depois de lixadas, todas as amostras foram polidas, utilizando panos de polimento provenientes da Skill-Tec e pastas de diamante com tamanhos de partículas de 1 e 0,25  $\mu\text{m}$ , provenientes da Panambra.

### **3.2.2. Caracterização das superfícies dos substratos**

Após os procedimentos de lixamento e de polimento das superfícies das amostras, iniciou – se a etapa de caracterização das superfícies dos substratos, com o objetivo de analisar a superfície do aço 15-5 PH antes da deposição dos filmes de titânio e da nitretação gasosa.

Foram realizadas as seguintes análises das superfícies dos substratos:

- DRX (Difração de raios X) – para a identificação de elementos e compostos químicos cristalinos presentes no material (LAS/CTE/INPE);
- MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura) - para análise morfológica da superfície como: acabamento superficial (riscos), poros, trincas (LAS/CTE/INPE);
- EDX (*Energy Dispersive X-Ray Spectrometry* – Espectrometria por energia dispersiva de raios X) – para análise química semiquantitativa de elementos químicos presentes (LAS/CTE/INPE) e
- AFM (*Atomic Force Microscopy* - Microscopia de Força Atômica) – Análise do perfil de distribuição de rugosidade superficial (LAS/CTE/INPE).

#### **a) Caracterização por Difratomia de Raios X**

Foram obtidos difratogramas de raios X e realizadas análises de identificação das fases cristalinas presentes nas superfícies dos substratos de aço.

O difratômetro de raios X utilizado foi da marca Panalitical, modelo X' Pert Pro, com filtro de Ni, anodo de Cu com  $\lambda=1,54056 \text{ \AA}$  (radiação  $\text{K}\alpha$ ). Os seguintes

parâmetros foram usados: voltagem de 40 kV, corrente de 20 mA e varredura  $2\Theta$  de 35° a 140°.

### **b) Caracterização morfológica da superfície por MEV**

Análises morfológicas da superfície do aço 15-5 PH foram feitas utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura da marca JEOL, modelo JSM-5310. Foram feitas imagens com ampliação de 500, 1000, e 5000 vezes.

### **c) Caracterização química por EDX**

Foram realizadas análises químicas por EDX para a identificação da composição química do substrato. O detector utilizado neste trabalho foi de silício dopado com lítio, que faz parte do microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM-5310.

### **d) Caracterização da rugosidade superficial por AFM**

A rugosidade superficial dos substratos foi medida em um microscópio de força atômica da marca Veeco, modelo Multimold 5, no modo *tapping* (contato intermitente) com ponta de silício.

## **3.2.3. Deposição de filme de titânio metálico por EB-PVD**

A deposição dos filmes de titânio foi realizada em uma câmara a vácuo da marca Leybold, modelo L560. A técnica de evaporação/deposição utilizada foi *Electron Beam Physical Vapor Deposition* (EB-PVD), alocada no Instituto de Estudos Avançados do Departamento de Ciência Tecnologia Aeroespacial (IEAv-DCTA).

Os parâmetros usados para a deposição foram:

- Pressão =  $2 \times 10^{-8}$  bar
- Temperatura = 180 °C
- Taxa de deposição = 10 Å/s

Antes do procedimento de deposição dos filmes de Ti, as amostras foram lavadas com sabão líquido neutro e os resíduos foram removidos com água destilada. Após esse processo foi realizada uma lavagem por ultrassom com

água destilada por 10 minutos e mais 10 minutos de ultrassom com álcool isopropílico aquecido em 50° C. Foi fabricado um porta amostras de alumínio, e todas elas foram colocadas juntas dentro da câmara. O tempo para evacuação da câmara foi de aproximadamente 2 horas e o tempo de deposição foi de aproximadamente 10 minutos.



Figura 3.1: Câmara a vácuo utilizada para deposição por EB-PVD alocada no IEAv.

#### **3.2.4. Caracterização da superfície do filme de Ti e da interface filme-substrato**

Após a deposição dos filmes de titânio metálico, foram realizadas as seguintes caracterizações das superfícies dos filmes:

- DRX – para a identificação de elementos e compostos químicos cristalinos presentes no filme (LAS/CTE/INPE);
- MEV – para análise morfológica da superfície do filme para identificar possíveis defeitos como: riscos, poros, trincas (LAS/CTE/INPE);
- EDX (LAS/CTE/INPE) – para as:
  - análises semiquantitativas de elementos químicos presentes na superfície do filme;
  - mapeamento por imagem da secção transversal da amostra (dividida ao meio) em relação ao elemento químico Ti (análise qualitativa) e

- mapeamento por linha da seção transversal da amostra, em relação aos elementos químicos Ti (componente do filme) e Fe e Cr (componentes do substrato) para verificar a formação de interface diluída entre o filme e o substrato.
- AFM – Análise da distribuição de rugosidade na superfície do filme de titânio e determinação do valor da rugosidade aritmética (LAS/CTE/INPE).

#### **a) Caracterização por Difratometria de Raios X**

Foram obtidos difratogramas de raios X e realizadas análises para a identificação das fases cristalinas presentes nas superfícies dos filmes. Foram utilizados o mesmo difratômetro e os mesmos parâmetros relacionados no item 3.2.2a, porém com varredura  $2\theta$  de  $30^\circ$  a  $45^\circ$ .

#### **b) Caracterização morfológica da superfície por MEV**

As análises morfológicas por MEV foram realizadas nas superfícies dos filmes. O microscópio eletrônico de varredura foi o mesmo citado no item 3.2.2b.

#### **c) Caracterização química por EDX**

Foram realizados 3 métodos de análises químicas por EDX, conforme descrito por Vieira [6]: i) análise semiquantitativa do filme, ii) análise qualitativa da seção transversal (na região que inclui filme-interface-substrato) usando mapeamento por imagem e iii) análise semiquantitativa da seção transversal (na região que inclui filme-interface-substrato) usando mapeamento por linha. O equipamento e procedimentos utilizados foram os mesmos descritos no item 3.2.2c.

#### **d) Caracterização da rugosidade superficial por AFM**

Para análise de imagens e medição da rugosidade superficial do filme foram utilizados o mesmo microscópio de força atômica e procedimentos descritos no item 3.2.2d.

### **3.2.5. Tratamentos térmicos das superfícies dos filmes de titânio em atmosfera controlada de nitrogênio (nitretação)**

Baseando-se em resultados obtidos por outros autores [28-30], para este estudo, foram escolhidas 3 temperaturas e 3 tempos diferentes para os tratamentos térmicos dos filmes de titânio. A seleção considerou principalmente: a não alteração da fase cristalina do substrato, fase cristalina do filme e a rugosidade do filme. Desta forma, a temperatura mínima escolhida foi de 500 °C, pois abaixo deste valor o coeficiente de difusão do nitrogênio no titânio é pequeno. A temperatura máxima utilizada foi de 700 °C para evitar a alteração da estrutura cristalina do substrato, além de evitar um aumento acima do desejado, da difusão do nitrogênio na estrutura cristalina do filme de titânio. Assim, para este estudo foram escolhidas as temperaturas de 500, 600 e 700 °C e os tempos de tratamento de 5, 10, 15 minutos. Os tratamentos térmicos foram realizados em um forno tubular adaptado para operações em atmosferas controladas, no LAS/CTE/INPE. Neste trabalho, foi utilizada uma atmosfera, composta de aproximadamente 95 % de nitrogênio gasoso (N<sub>2</sub>) e 5 % de argônio (Ar), em volume, uma vez que o forno opera na pressão ambiente e não em vácuo. Para cada condição de temperatura e de tempo de tratamento foi utilizada uma amostra, como identificadas na Tabela 3.4.



Figura 3.2: Forno tubular para tratamento térmico alocado no LAS/CTE/INPE.

Tabela 3.4 – Identificações das amostras de acordo com os tempos e temperaturas de tratamento térmico.

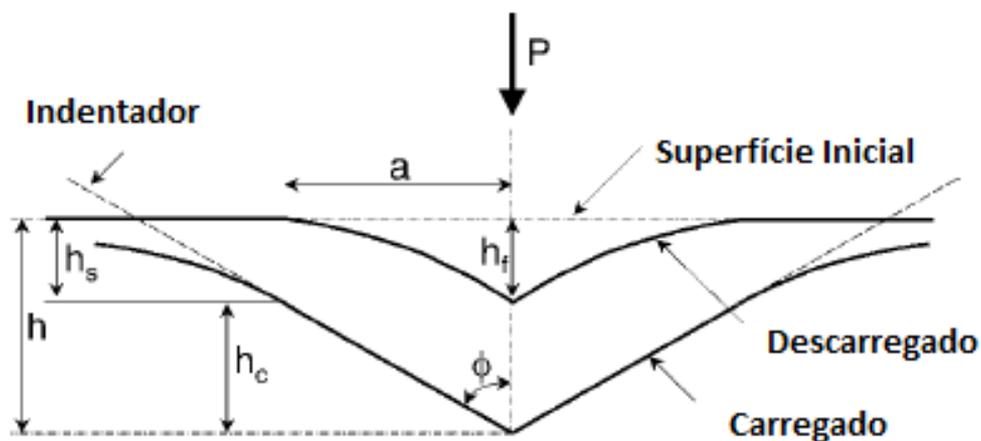
<b>Códigos das amostras</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Tempo (min.)</b>
500-5m	500	5
500-10m	500	10
500-15m	500	15
600-5m	600	5
600-10m	600	10
600-15m	600	15
700-5m	700	5
700-10m	700	10
700-15m	700	15

### 3.2.6. Caracterização das superfícies dos filmes de titânio nitretadas e da interface filme-substrato

Após a nitretação dos filmes de titânio, foram realizadas caracterizações das superfícies e interfaces utilizando as mesmas técnicas, procedimentos e equipamentos adotados para o filme de titânio, descritas no item 3.2.4.

### 3.2.7. Determinação de dureza e módulo de elasticidade por nanoindentação

No ensaio de nanoindentação uma ponta com uma geometria definida e conhecida (geralmente feita de um material bem duro, como o diamante) é pressionada sobre a superfície de uma amostra cuja qual quer se determinar os valores de propriedades mecânicas: de dureza e módulo de elasticidade (Figura 3.3) [32-40].



$P$  = Carga aplicada;

$h_f$ : Profundidade de impressão residual (após a recuperação elástica);

$h_c$ : Profundidade de contato (em que o indentador está realmente em contato com o material);

$h_s$ : Profundidade de depressão da amostra ao redor do indentador ( $h_s = h - h_c$ );

$h_{max}$ : Profundidade máxima de penetração do indentador.

Figura 3.3: Esquema de penetração do indentador na amostra, a partir de sua superfície.

Fontes: [35,40]

A penetração da ponta na amostra pode ser controlada por carga ou deslocamento, onde softwares específicos coletam os dados do ensaio e fornecem o gráfico de carga × deformação, tanto na aplicação quanto na retirada da carga, como mostrado na Figura 3.4.

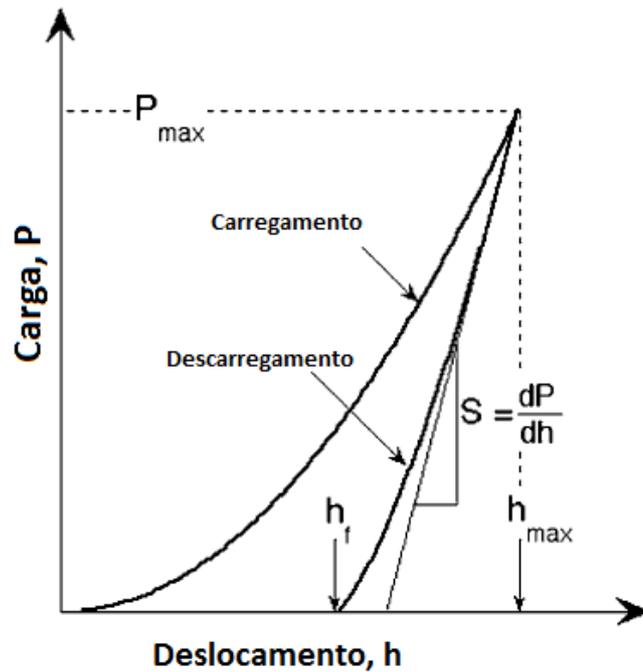


Figura 3.4: Curva típica de carregamento/descarregamento obtida no ensaio de nanoindentação.

Fontes: [35,40]

O módulo de elasticidade é calculado com base na inclinação da curva de retirada da carga ou descarregamento, pois na curva referente à retirada da carga, a deformação elástica é recuperada, enquanto a deformação plástica ou residual ainda permanece no material testado.

O módulo de elasticidade do material ( $E_s$ ) pode ser calculado através da equação de módulo de elasticidade reduzido ( $E_r$ ), usando - se a Equação 2.1 [35,38,40]:

$$\frac{1}{E_r} = \left( \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \right) + \left( \frac{1-\nu_s^2}{E_s} \right) \quad 2.1$$

Onde:

$E_r$  = Módulo de elasticidade reduzido;

$E_s$  = Módulo de Elasticidade da amostra;

$E_i$  = Módulo de elasticidade do indentador;

$\nu_i$  = Coeficiente de Poisson do indentador e

$\nu_s$  = Coeficiente de Poisson da amostra.

Foram feitas as medições de nanodureza em todas as amostras.

Foram feitos ensaios preliminares nas amostras para se obter os valores de profundidade para os ensaios no filme e na interface.

Para estes ensaios foi usado um nanodurômetro da marca Hysitron, modelo Triboscope, alocado no Laboratório de Microscopia Eletrônica e Força Atômica do Departamento de Engenharia Metalúrgica e Materiais da Escola Politécnica (POLI) da Universidade de São Paulo (USP).



Figura 3.5: Equipamento de nanoindentação utilizado alocado na USP.

Devido à disponibilidade restrita do nanodurômetro, houve a necessidade de selecionar 2 profundidades para as medições de dureza e obtenção das curvas de carga  $\times$  profundidade. Desta forma, os valores de profundidade selecionados foram 50 nm (testes no filme) e 200 nm (testes na interface) aproximadamente.

A Figura 3.6 mostra o fluxograma do procedimento adotado neste trabalho.

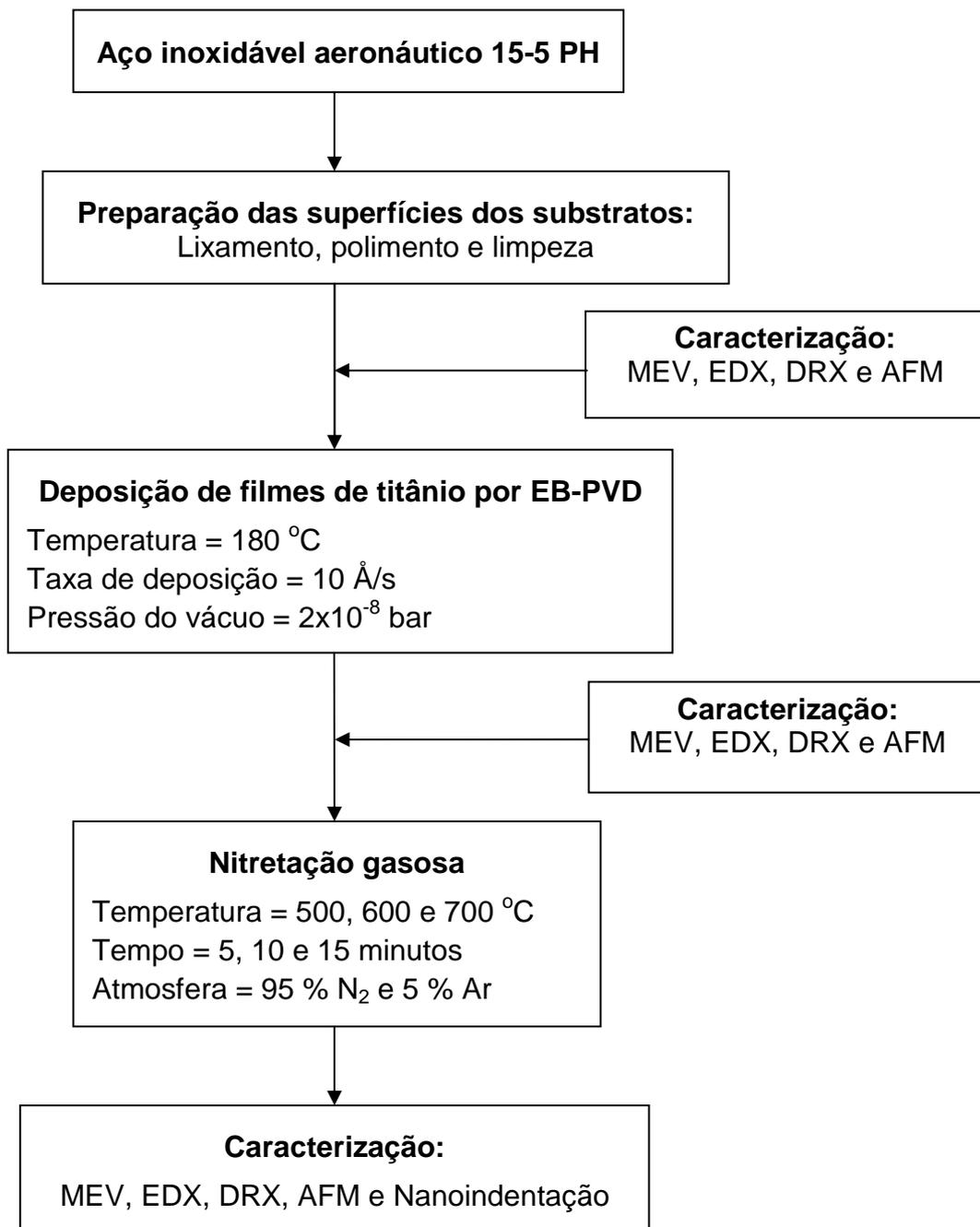


Figura 3.6: Fluxograma do procedimento experimental adotado neste trabalho.



## 4 RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÕES

### 4.1. Caracterização dos substratos de aço 15-5 PH

#### 4.1.1. Caracterização das fases cristalinas por Difratomia de Raios X

O difratograma de raios X do substrato de aço 15-5 PH é mostrado na Figura 4.1. O resultado obtido experimentalmente foi comparado com a base de dados da JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*), código de referência 00-034-0396 e foi possível identificar o material como o aço inoxidável com fórmula química  $Cr_{0,26} Fe_{0,74}$ . A fase cristalina  $\gamma$  do ferro (austenita) foi identificada e está de acordo com identificação relatada por outros autores [47].

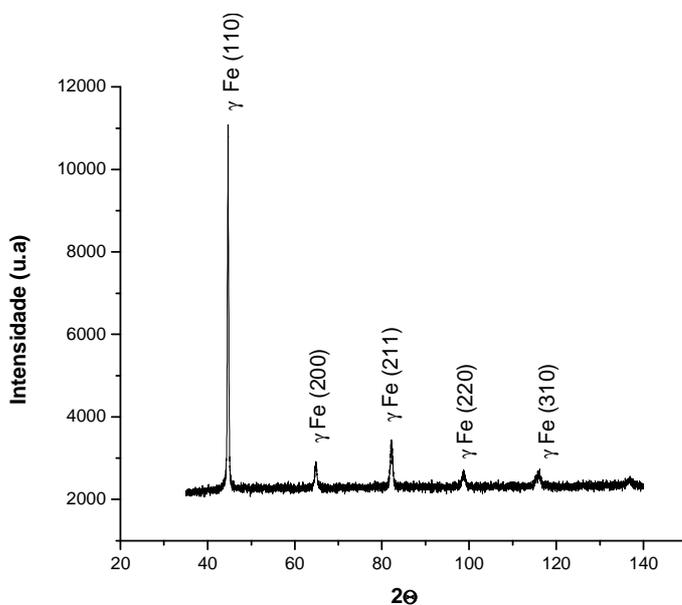


Figura 4.1: Difratograma de raios X do substrato de aço.

#### 4.1.2. Caracterização morfológica da superfície por MEV

A Figura 4.2 mostra imagem da superfície do aço 15-5 PH após o polimento.

O substrato mostra vários defeitos superficiais como riscos e poros. Os riscos são decorrentes do polimento desta superfície com lixas e os poros são resultantes de gases retidos no interior do aço durante a solidificação. Estes defeitos não deverão contribuir para um aumento de aderência por adesão

mecânica do filme depositado nesta superfície, uma vez que será utilizada a adesão por formação de solução sólida que é muito mais eficiente. Por outro lado, estes defeitos permitirão a observação da capacidade de preenchimento de defeitos superficiais do substrato pelo filme de titânio depositado.

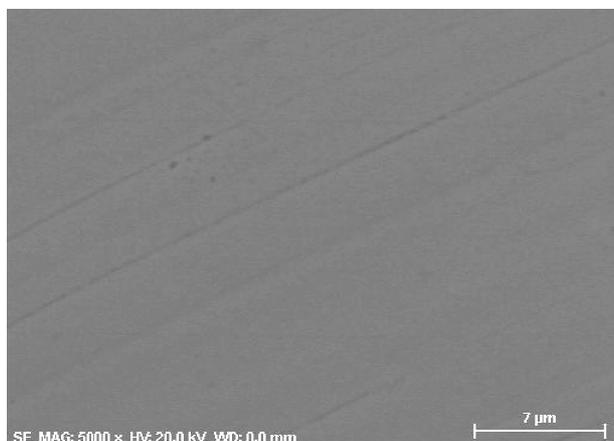


Figura 4.2: Imagens obtidas por MEV da superfície polida do substrato de aço 15-5 PH.

#### 4.1.3. Caracterização química por EDX

Os resultados das análises químicas obtidas por EDX mostraram quantidades de elementos relativamente próximas aos da composição química característica apresentados pelo fabricante do aço inoxidável 15-5 PH (Tabela 4.1), exceto pela concentração do elemento manganês, que foi encontrado em uma quantidade acima da especificada. Essa concentração acima do esperado pode ser resultado do processo de solidificação do aço, onde pode haver uma distribuição não homogênea dos elementos da liga.

Tabela 4.1 - Valores da composição química da superfície do substrato de aço 15-5 PH, obtidas por EDX.

Elemento químico	Valores informados pelo fabricante (%)	Valores obtidos por EDX(*) (%)
Fe	77,93	76,01
Cr	14,0	14,95
Ni	3,5	4,08
Mn	1,0	2,16
Si	1,0	0,97
Outros	2,5	-

(\*) = considerando o valor de outros elementos não analisados igual a 2,5 %.

Nas análises destes resultados deve-se considerar que a análise química obtida por EDX é considerada semiquantitativa para os metais.

#### 4.1.4. Caracterização da rugosidade superficial por AFM

Três regiões diferentes da superfície do substrato de aço foram analisadas, por microscopia de força atômica, em uma área de 8 X 8  $\mu\text{m}$  cada. A rugosidade média aritmética (Ra) obtida foi da ordem de 2,27 nm (Figura 4.3).

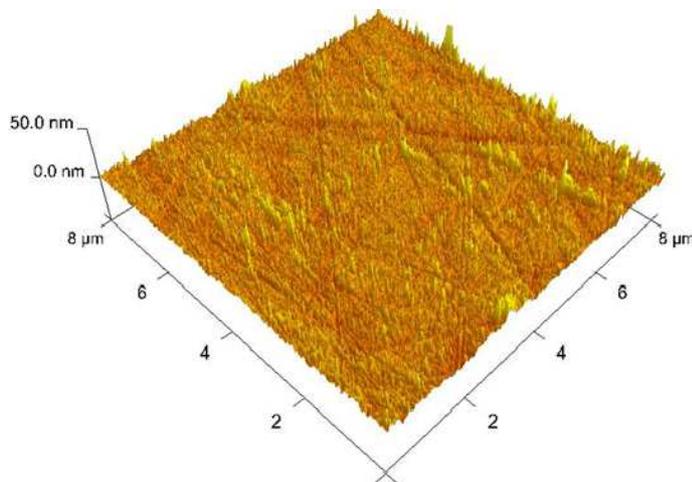
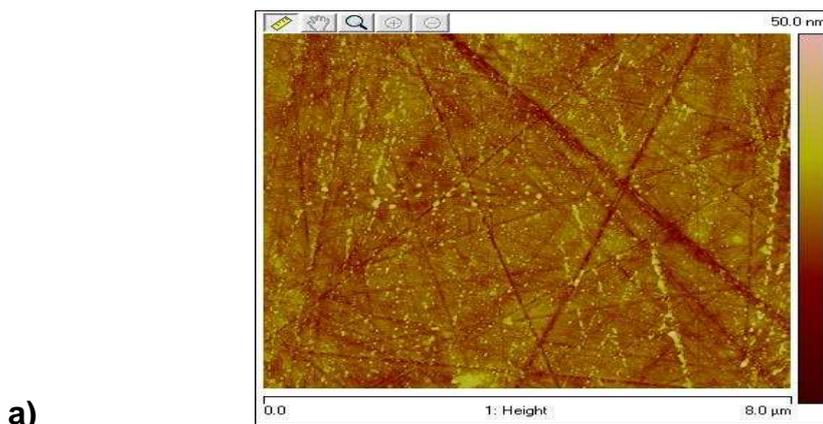


Figura 4.3: Imagens resultantes da análise topográfica superficial do substrato de aço obtidas por AFM: a) bidimensional e b) tridimensional.

As imagens mostram as presenças de riscos com profundidades de cerca de 30 nm e partículas. Estas partículas podem ser do abrasivo que foram incrustadas na superfície do substrato durante a etapa de polimento. Estas partículas podem ter sido eliminadas na etapa que precede a deposição do

filme de Ti por EB-PVD, ou seja, limpeza da superfície do substrato por ultrassom.

## 4.2. Caracterização dos filmes de titânio metálico

### 4.2.1. Caracterização das fases Cristalinas por Difratoimetria de Raios X

O difratograma de raios X do filme de titânio depositado na superfície do substrato de aço é mostrado na Figura 4.4. O resultado obtido experimentalmente foi comparado com a base de dados da JCPDS, código de referência 01-089-4913 para o titânio metálico. O ângulo de varredura  $2\theta$  foi fixado entre  $30^\circ$  e  $43^\circ$  para confirmar a presença do titânio do filme e do aço do substrato.

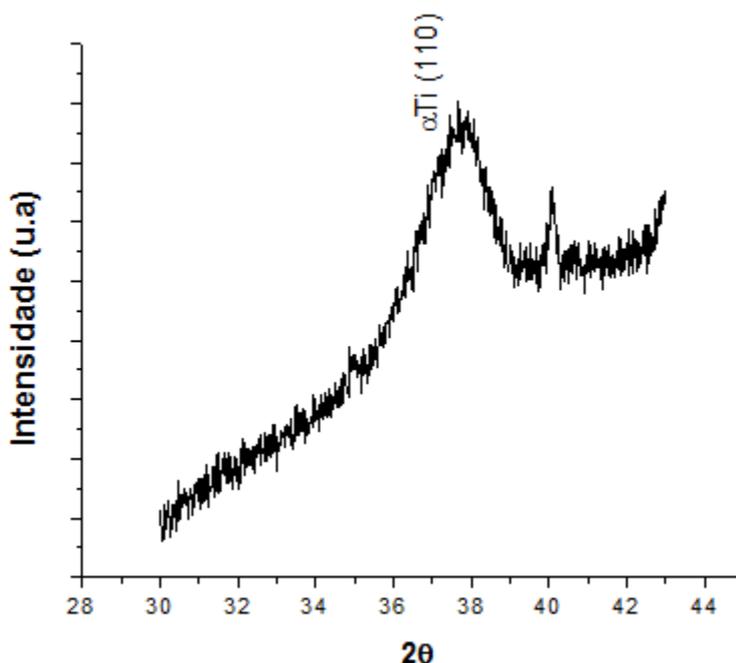


Figura 4.4: Difratograma de raios X do filme de titânio metálico depositado em substrato de aço.

O alargamento do pico de Ti está relacionado ao tamanho dos cristais na escala nanométrica. Apesar de o filme depositado possuir a espessura de 500 nm, o processo utilizado resulta em crescimento de cristais no formato colunar [11,27]. Assim, neste tipo de filme, o diâmetro do cristal é muito menor do que o seu comprimento (que pode atingir valores de no máximo 500 nm).

#### 4.2.2. Caracterização morfológica da superfície por MEV

A análise morfológica da imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura realizada na superfície do filme de titânio mostrou a presença de alguns riscos e poros. Isto indica que a espessura do filme não foi suficiente para o preenchimento de defeitos com profundidade maiores (Figura 4.5).

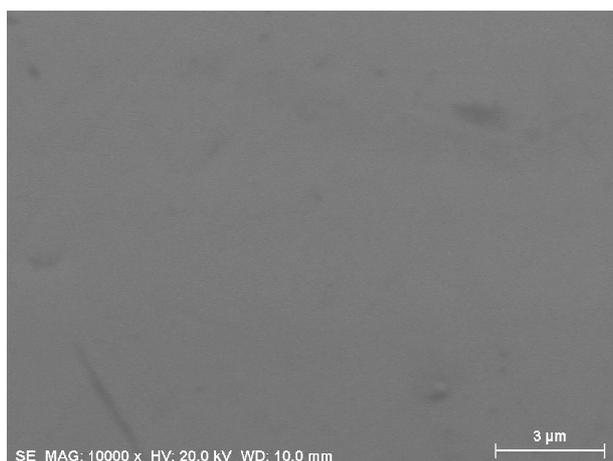


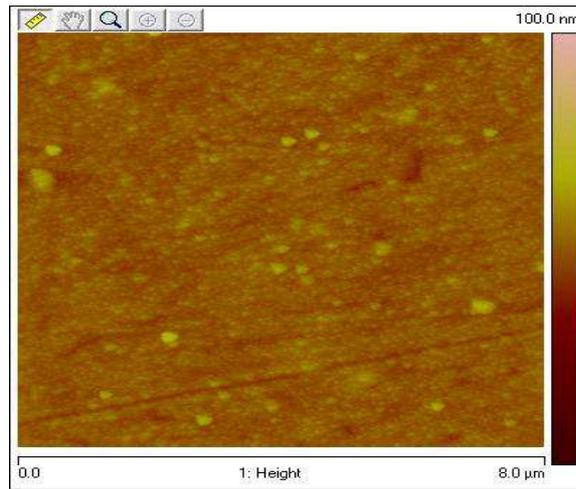
Figura 4.5: Imagem obtida por MEV da superfície do filme de Ti depositado por EB-PVD.

#### 4.2.3. Caracterização da rugosidade superficial por AFM

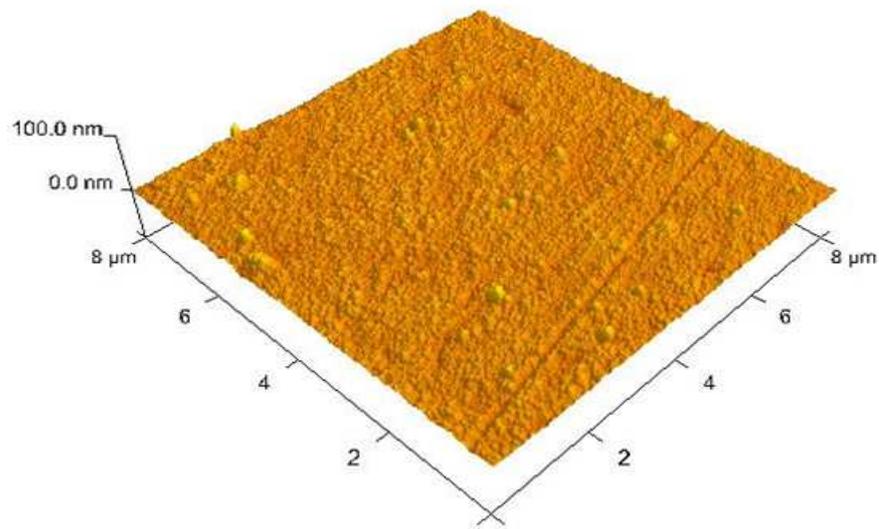
A rugosidade das superfícies dos filmes de titânio metálico foi mapeada utilizando-se a técnica de microscopia por força atômica (AFM). As Figuras 4.6a e 4.6b mostram as imagens bidimensional e tridimensional obtidas, respectivamente.

As observações morfológicas das superfícies do filme de titânio metálico depositado por EB-PVD na temperatura de 180 °C mostram que o filme apresentou um grau de homogeneidade de rugosidade alto. O valor da rugosidade média aritmética (Ra) foi de 1,93 nm.

O valor de Ra obtido está próximo da rugosidade superficial do substrato após os procedimentos de lixamento e polimento, indicando que o perfil de rugosidade do filme, seguiu o perfil de rugosidade do substrato, embora o filme de titânio tenha preenchido a maioria dos defeitos superficiais menos profundos (riscos de lixamento).



a)



b)

Figura 4.6: Imagens obtidas por AFM da superfície característica dos filmes de Ti metálico a) bidimensional e b) tridimensional.

Este resultado indica a necessidade de controle do acabamento superficial do substrato em função do requisito de coeficiente de atrito que a aplicação requer.

A presença de algumas regiões com crescimento localizado com espessura maior que a do filme (protuberâncias), indica que os parâmetros do processo de deposição por EB-PVD precisam ser otimizados para minimizar estes crescimentos localizados. A presença destas irregularidades na superfície do

filme de titânio deverá permanecer após o tratamento térmico para obtenção de TiN. Esta rugosidade aumentará o valor do coeficiente de atrito do filme de TiN.

#### **4.2.4. Caracterização química por EDX**

A análise da interface entre o filme de titânio metálico e o substrato de aço, foi feita utilizando as técnicas de mapeamento por área e por linha da seção transversal do conjunto filme- substrato, utilizando EDX.

A imagem obtida por mapeamento por área dos elementos químicos titânio e ferro é mostrada na Figura 4.7. Pode ser observada a região com concentração alta de átomos de titânio, que corresponde ao filme.

A Figura 4.8 mostra as curvas de concentração dos elementos químicos em função da profundidade a partir da superfície da amostra. Observa-se que houve uma difusão dos átomos de Ti para o interior do substrato e dos átomos de Fe e Cr para o interior do filme, contribuindo para a formação de uma interface diluída por interdifusão no estado sólido. Este resultado é semelhante ao anteriormente obtido por Vieira [13], que registrou a presença da interface diluída entre o filme de Ti e o substrato de aço, obtida por interdifusão no estado sólido dos átomos de Ti no aço 304 SS e de Fe e Cr no filme de titânio. O autor discute também sobre a não confiabilidade da medição da profundidade, devido ao volume grande de interação dos elétrons secundários (na forma de pera) com os átomos da superfície da amostra. A seção transversal desta interação é muito maior do que o diâmetro do feixe de elétrons incidente na superfície da amostra. Além disto, o volume de interação varia de acordo as espécies atômicas presentes e a quantidade relativa de cada um.

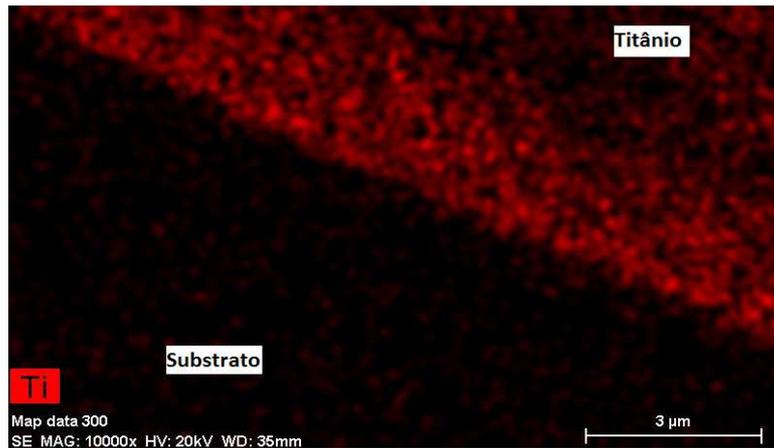


Figura 4.7: Mapeamento por área próximo da interface filme Ti – substrato de aço 15-5 PH.

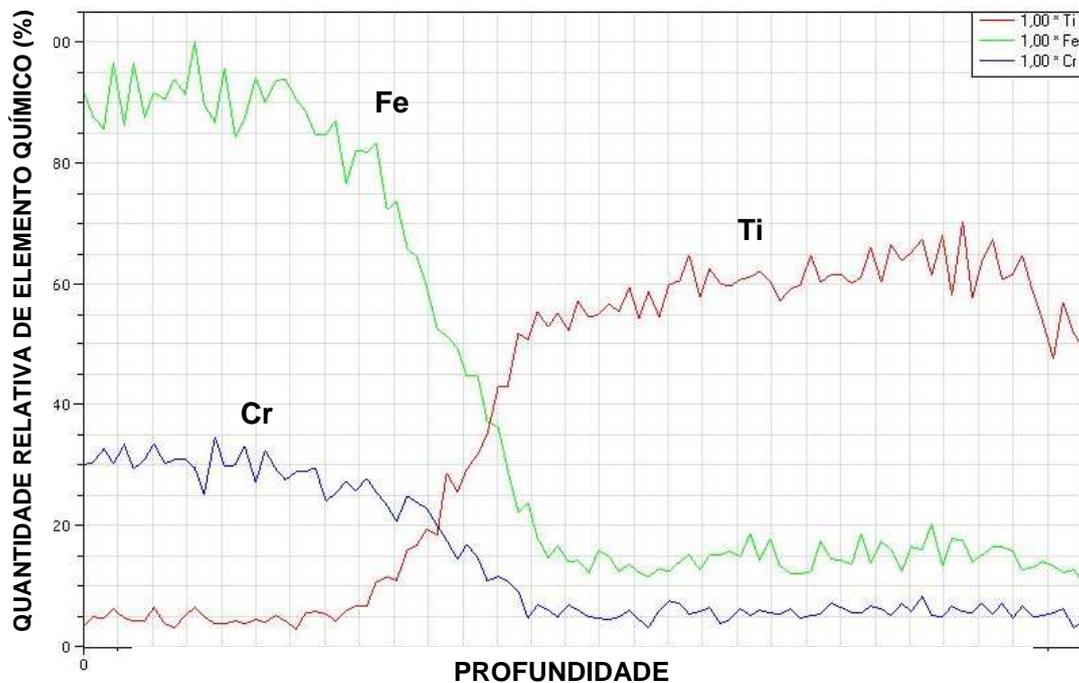


Figura 4.8: Mapeamento por linha na região próxima da interface filme Ti – substrato.

Portanto, o mapeamento por linha por EDX fornece curvas com valores semiquantitativos nas ordenadas e qualitativos nas abscissas.

Baseando-se nos resultados obtidos, pode-se sugerir uma representação esquemática como mostrada na Figura 4.9.

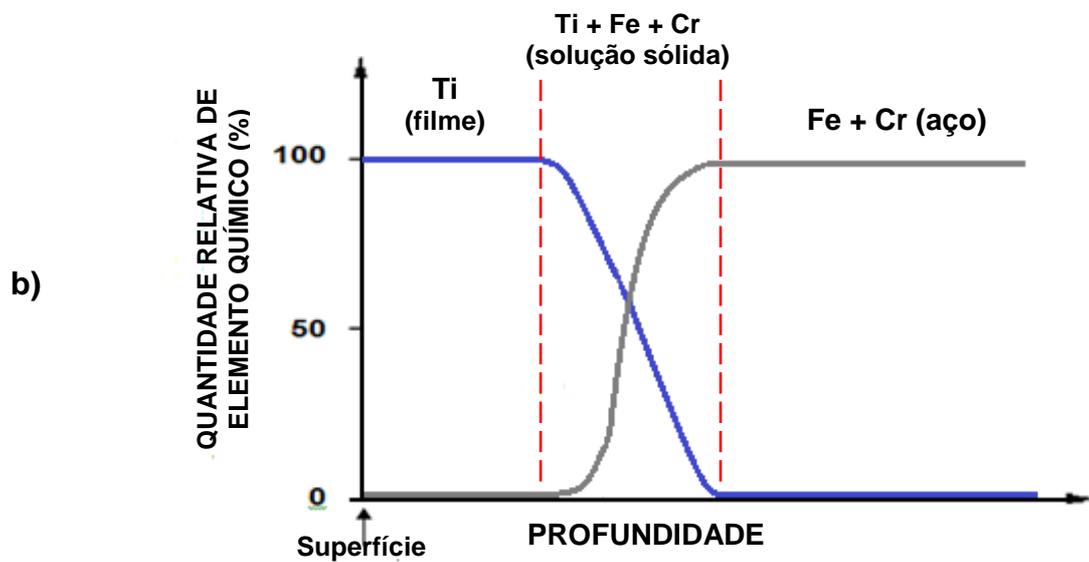
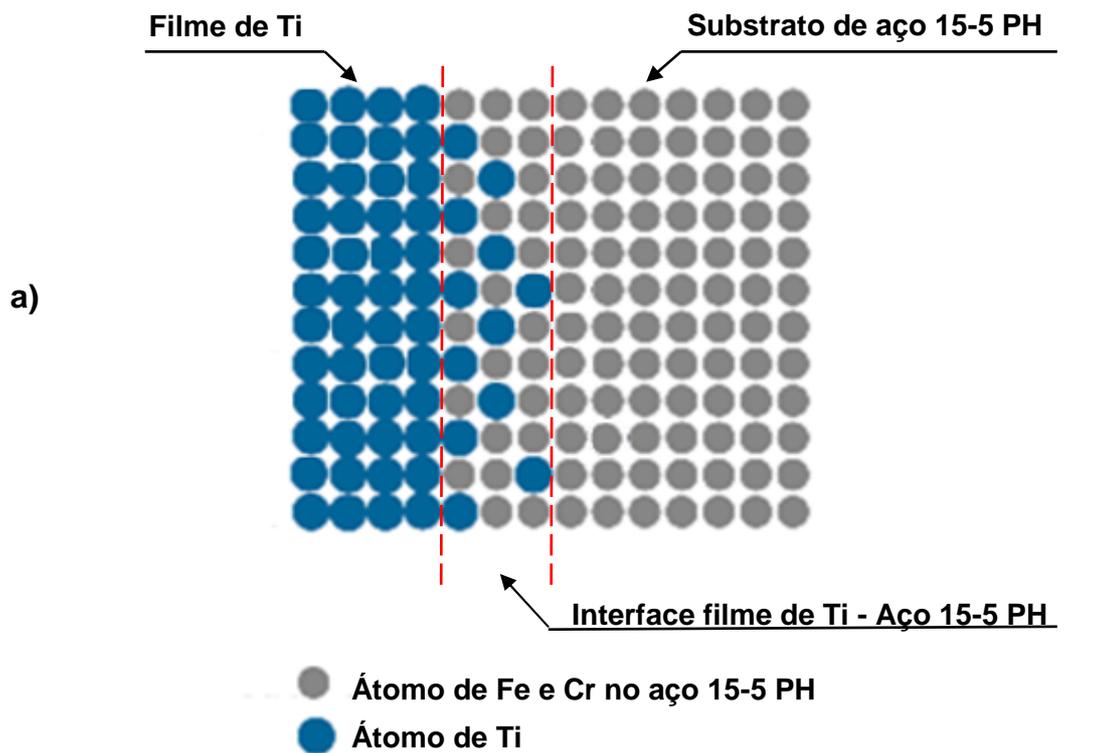


Figura 4.9: Representações esquemáticas da interface filme Ti – substrato de aço 15-5 PH: a) posicionamento dos átomos e b) curvas de Profundidade  $\times$  Quantidade relativa de elementos/composto químico.

### 4.3. Caracterização das superfícies após tratamentos térmicos em atmosfera de nitrogênio

#### 4.3.1. Caracterização das fases cristalinas por Difratomia de Raios X

A Figura 4.10 mostra o difratograma de raios X das amostras de filme de Ti - substrato de aço 15-5 PH tratadas nas temperaturas de 500, 600 e 700 °C por 5, 10 e 15 minutos, respectivamente. Os picos de difração em aproximadamente 37° e 41° são referentes ao composto TiN, também encontrados por outros autores [21].

Os difratogramas mostram que os picos de TiN são alargados. Isto indica que os diâmetros das colunas do filme não aumentaram muito com as temperaturas e tempos utilizados nos tratamentos térmicos, quando comparados com o observado no filme de Ti.

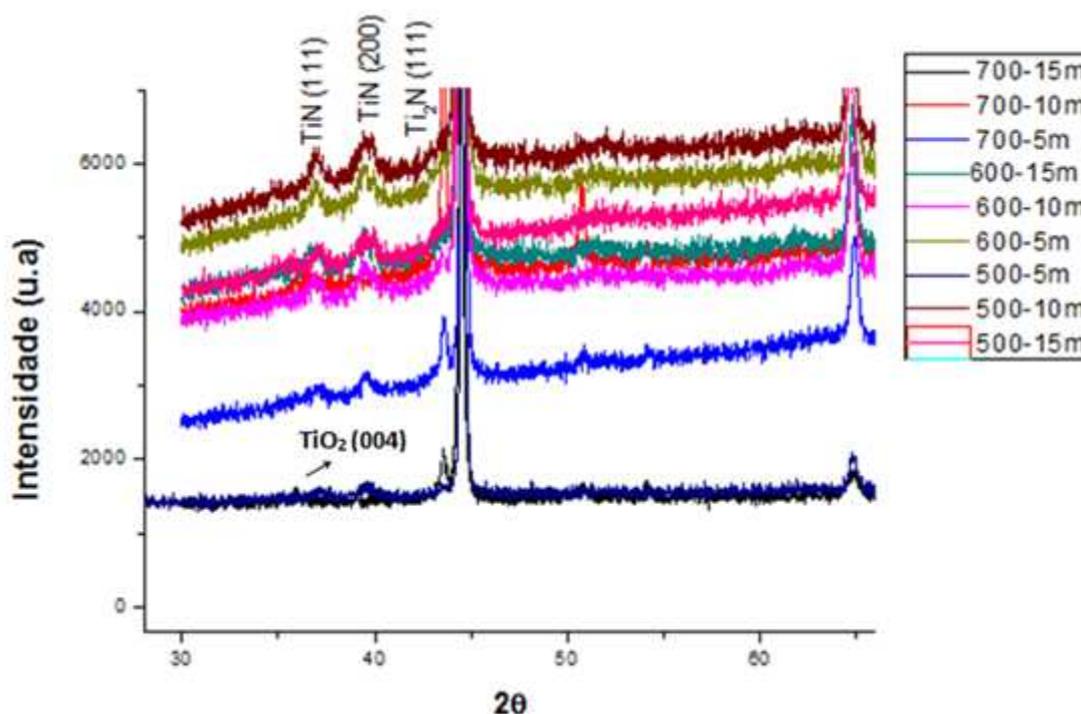


Figura 4.10: Difrátograma de raios X para as amostras tratadas em diferentes temperaturas e tempos, em atmosfera de nitrogênio.

As análises dos difratogramas indicam que ocorreu a formação de TiN em todos os tempos e temperaturas utilizados, exceto para a amostra tratada em 700 °C por 15 minutos (Tabela 4.2). Esta amostra, após o tratamento térmico,

foi resfriada sem a atmosfera de nitrogênio e argônio, ou seja, ao ar, criando condições para a formação de óxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) na superfície do filme, ficando com uma coloração esbranquiçada. Todas as amostras tratadas em 700 °C mostraram a formação composto químico  $\text{Ti}_2\text{N}$ .

Tabela 4.2 – Coloração e compostos químicos formados após os tratamentos térmicos das amostras de filme de titânio depositado na superfície do aço 15-5 PH.

Identificação da amostra	Temperatura (°C)	Tempo (min.)	Cor	Composto Formado
500-5m	500	5	Dourada	TiN
500-10m	500	10	Dourada	TiN
500-15m	500	15	Dourada	TiN
600-5m	600	5	Dourada / Levemente Azulada	TiN, possivelmente $\text{Ti}_2\text{N}$
600-10m	600	10	Dourada / Levemente Azulada	TiN, possivelmente $\text{Ti}_2\text{N}$
600-15m	600	15	Dourada	TiN
700-5m	700	5	Levemente Dourada	TiN, $\text{Ti}_2\text{N}$
700-10m	700	10	Levemente Dourada	TiN, $\text{Ti}_2\text{N}$
700-15m	700	15	Esbranquiçada	TiN, $\text{Ti}_2\text{N}$ , possivelmente $\text{TiO}_2$

A Figura 4.11 mostra a coloração característica das amostras antes e após o tratamento térmico em atmosfera de nitrogênio.

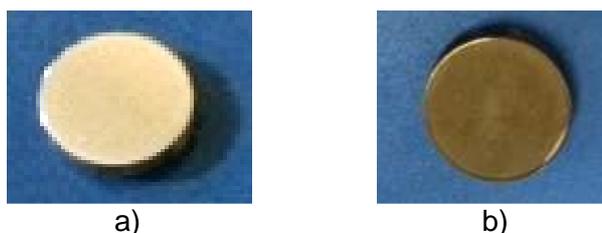


Figura 4.11: Coloração das amostras: a) antes do tratamento térmico e b) após tratamento térmico.

### 4.3.2. Caracterização morfológica da superfície por MEV

Pelas análises das imagens obtidas por MEV, podem-se observar poucos defeitos grandes como riscos, poros e partículas depositadas (Figuras 4.12 e 4.13). A Figura 4.14c mostra uma superfície granulada, que pode ter se formado devido à presença de oxigênio na atmosfera do forno durante a etapa de resfriamento da amostra.

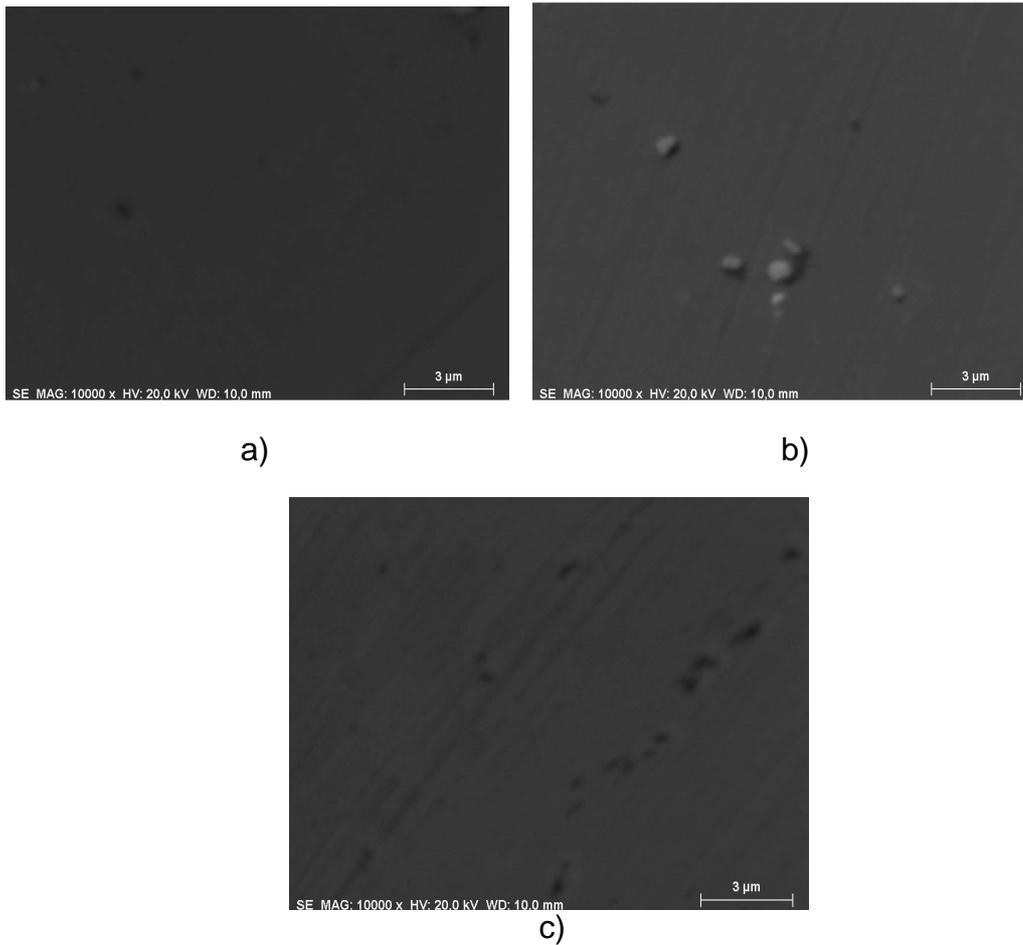


Figura 4.12: Imagens obtidas por MEV das amostras nitretadas em 500 °C por: a) 5 minutos, b) 10 minutos e c) 15 minutos.

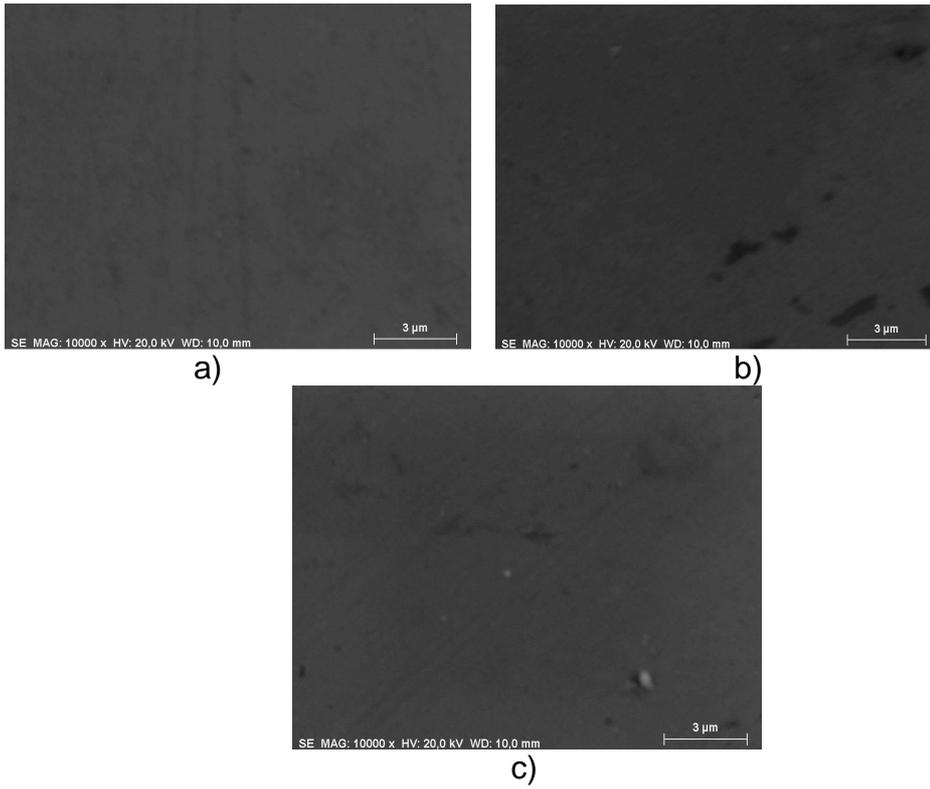


Figura 4.13: Imagens obtidas por MEV das amostras nitretadas em 600 °C por: a) 5 minutos, b) 10 minutos e c) 15 minutos.

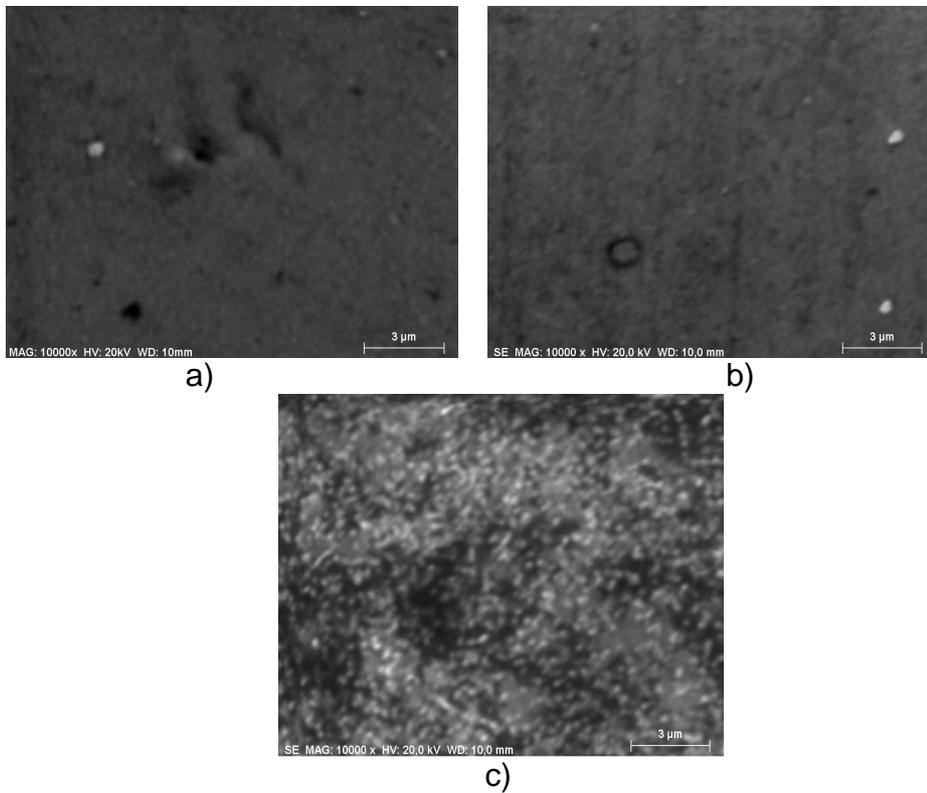


Figura 4.14: Imagens obtidas por MEV das amostras nitretadas em 700 °C por: a) 5 minutos, b) 10 minutos e c) 15 minutos.

### 4.3.3. Caracterização da rugosidade superficial por AFM

As análises dos perfis de rugosidade das amostras mostradas nas Figuras de 4.15 a 4.23 mostram que com o aumento da temperatura e do tempo de tratamento térmico houve um aumento da rugosidade superficial conforme apresentado na Tabela 4.3. Este aumento da rugosidade está relacionado com o aumento do tamanho da célula unitária do composto TiN em relação ao Ti metálico. Além disto, de acordo com relatos na literatura, os filmes cerâmicos formados em superfícies de metais são porosos [7].

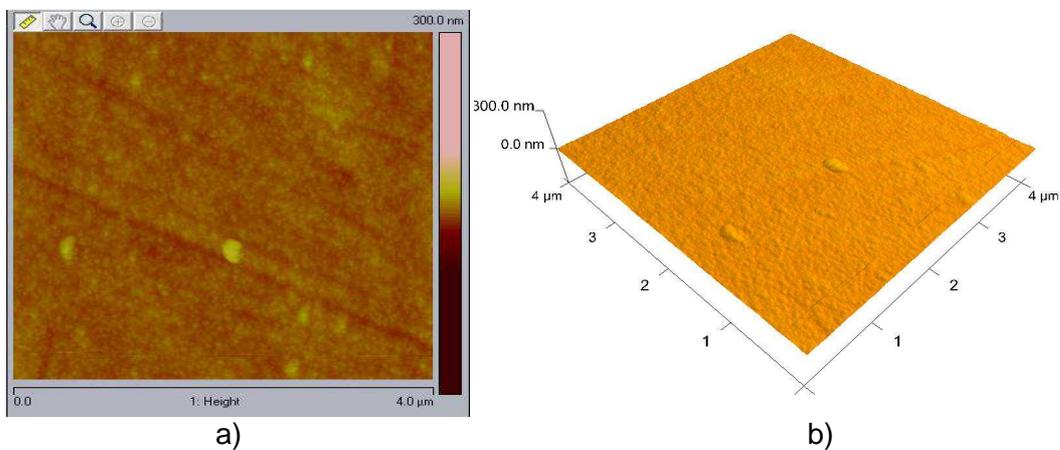


Figura 4.15: Imagens obtidas por AFM da superfície do filme de TiN tratado em 500 °C por 5 minutos em a) 2d e b) 3d.

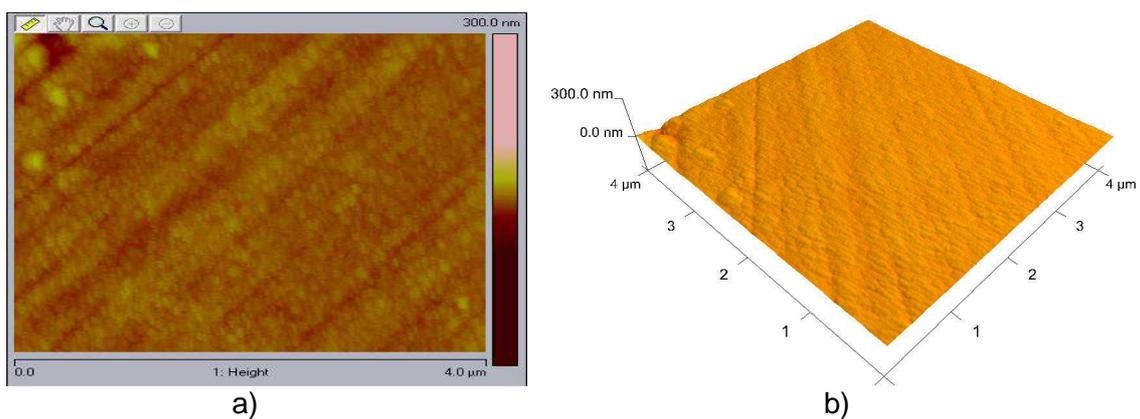


Figura 4.16: Imagens obtidas por AFM da superfície do filme de TiN tratado em 500 °C por 10 minutos em a) 2d e b) 3d.

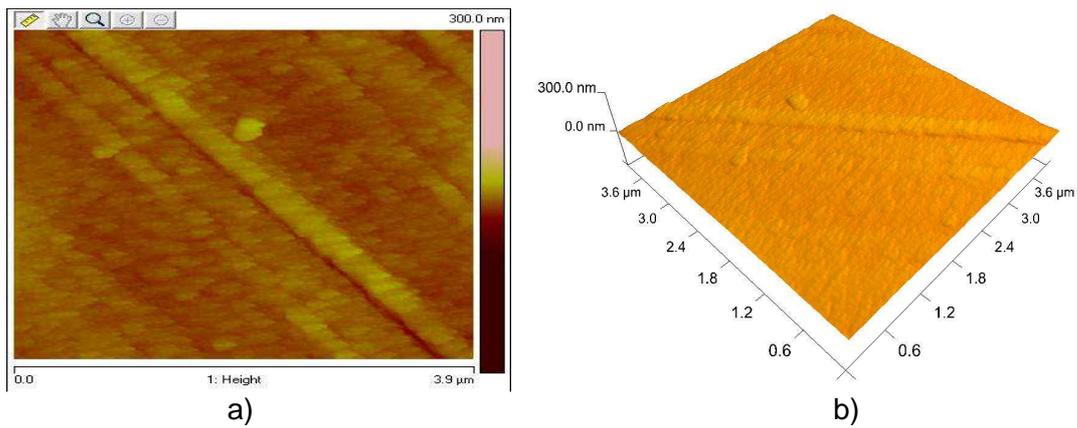


Figura 4.17: Imagens obtidas por AFM da superfície do filme de TiN tratado em 500 °C por 15 minutos em a) 2d e b) 3d.

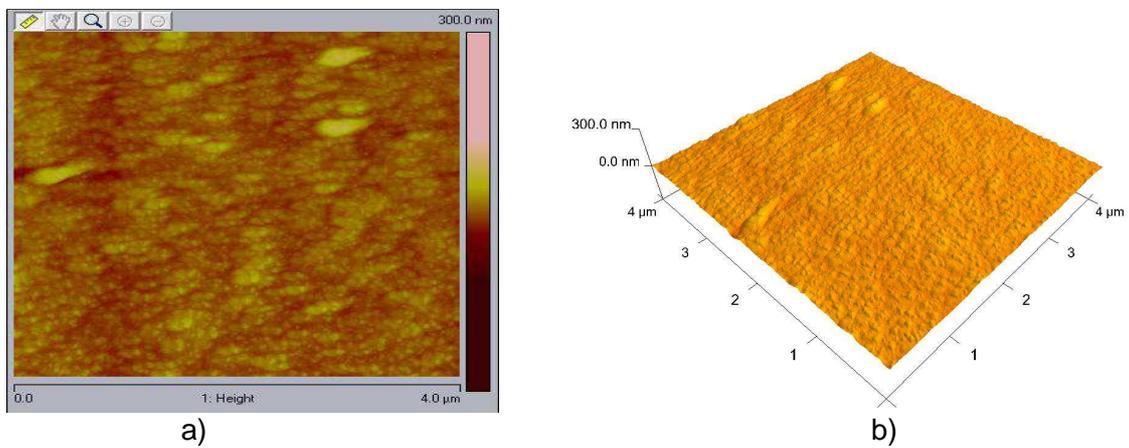


Figura 4.18: Imagens obtidas por AFM da superfície do filme de TiN tratado em 600 °C por 5 minutos em a) 2d e b) 3d.

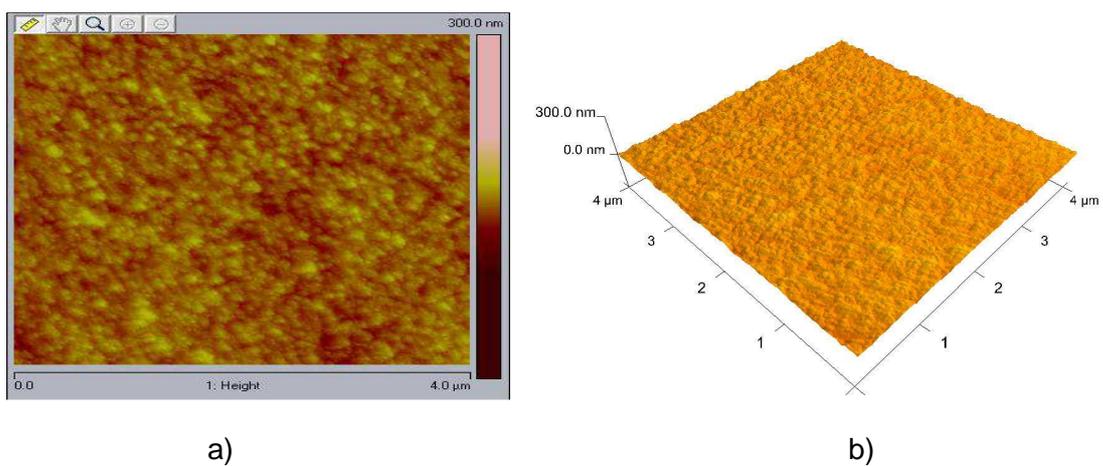


Figura 4.19: Imagens obtidas por AFM da superfície do filme de TiN tratado em 600 °C por 10 minutos em a) 2d e b) 3d.

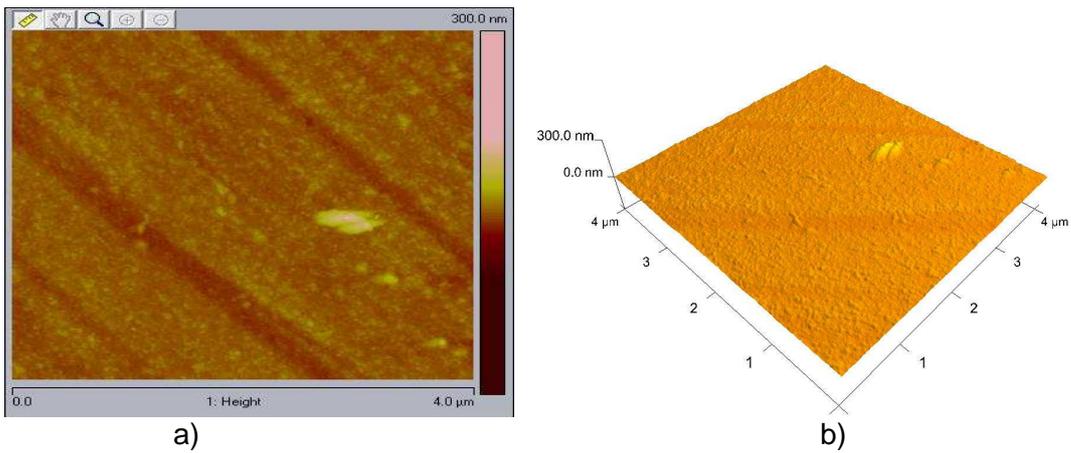


Figura 4.20: Imagens obtidas por AFM da superfície do filme de TiN tratado em 600 °C por 15 minutos em a) 2d e b) 3d.

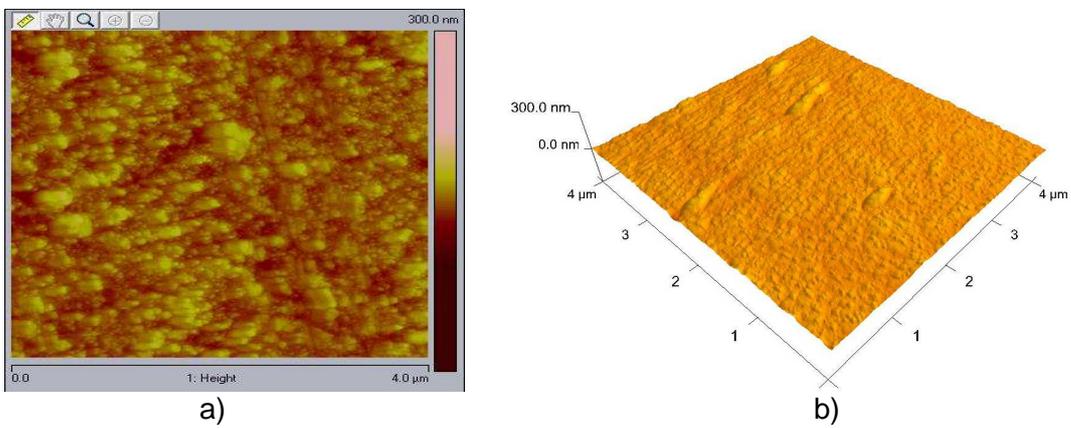


Figura 4.21: Imagens obtidas por AFM da superfície do filme de TiN tratado em 700 °C por 5 minutos em a) 2d e b) 3d.

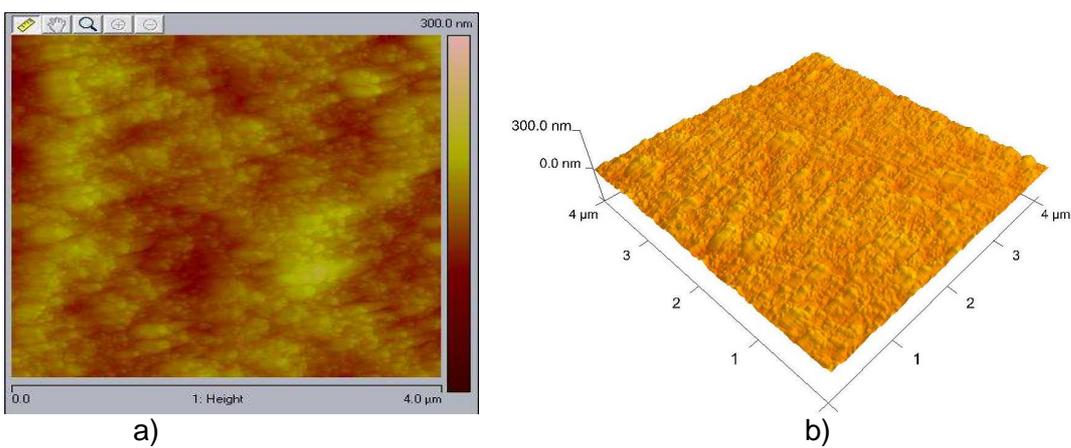


Figura 4.22: Imagens obtidas por AFM da superfície do filme de TiN tratado em 700 °C por 10 minutos em a) 2d e b) 3d.

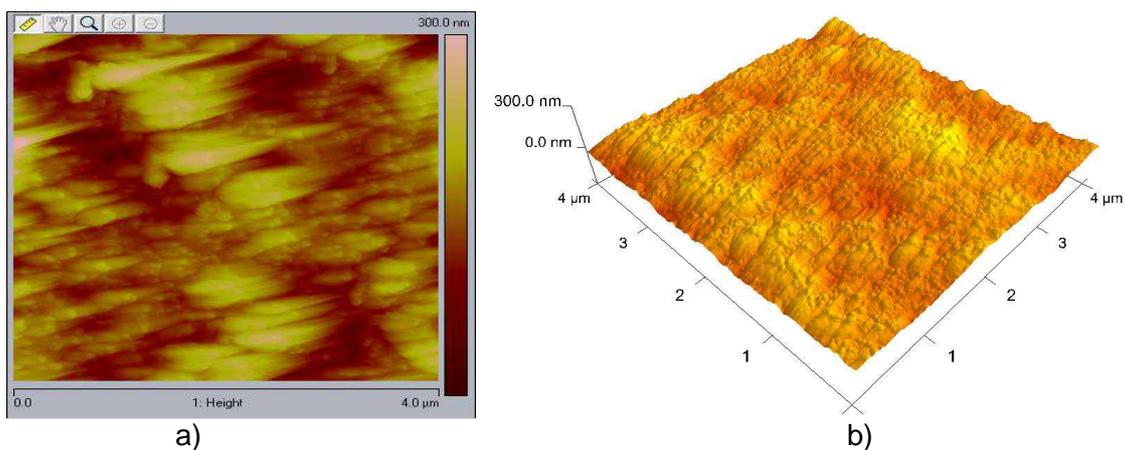


Figura 4.23: Imagens obtidas por AFM da superfície do filme de TiN tratado em 700 °C por 15 minutos em a) 2d e b) 3d.

Tabela 4.3 – Valores de rugosidade superficial do filme de TiN.

<b>Amostra</b>	<b>Rugosidade aritmética Ra (nm)</b>
500-5m	1,93
500-10m	2,45
500-15m	3,13
600-5m	4,44
600-10m	5,42
600-15m	5,87
700-5m	6,74
700-10m	15,1
700-15m	30,7

#### 4.3.4. Caracterização química por EDX

As análises da secção transversal das amostras filme - substrato tratadas foram realizadas utilizando o mapeamento por linha, por EDX. Embora todas as

amostras tenham sido analisadas são apresentadas apenas aquelas tratadas em 500, 600 e 700 °C por 10 minutos (Figuras 4.24 a 4.26). Este procedimento foi adotado, pois todos os espectros de EDX permitiram observar que ocorreu a interdifusão entre Ti, Fe e Cr, além deste tipo de caracterização não apresentar confiabilidade quanto à profundidade. As Figuras mostram também as curvas do Nitrogênio, cuja confiabilidade nos resultados é muito pequena, pois para elementos químicos de peso atômico pequeno, o EDX tem uma baixa confiabilidade.

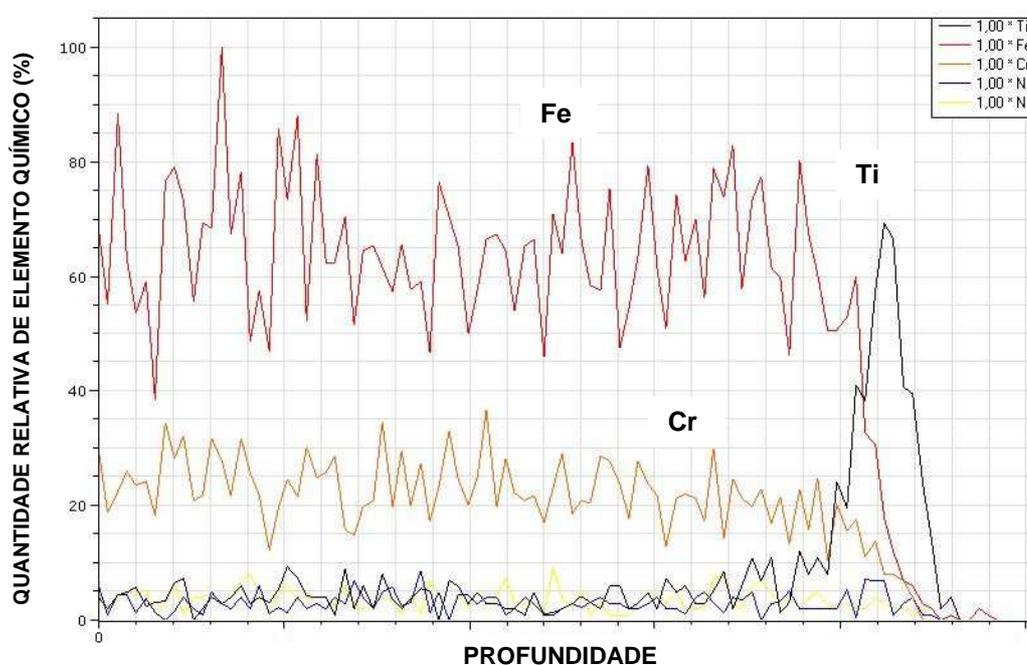


Figura 4.24: Curvas obtidas em mapeamento por linha, obtidas por EDX, na região próxima da interface filme – substrato da amostra tratada em 500 °C por 10 minutos.

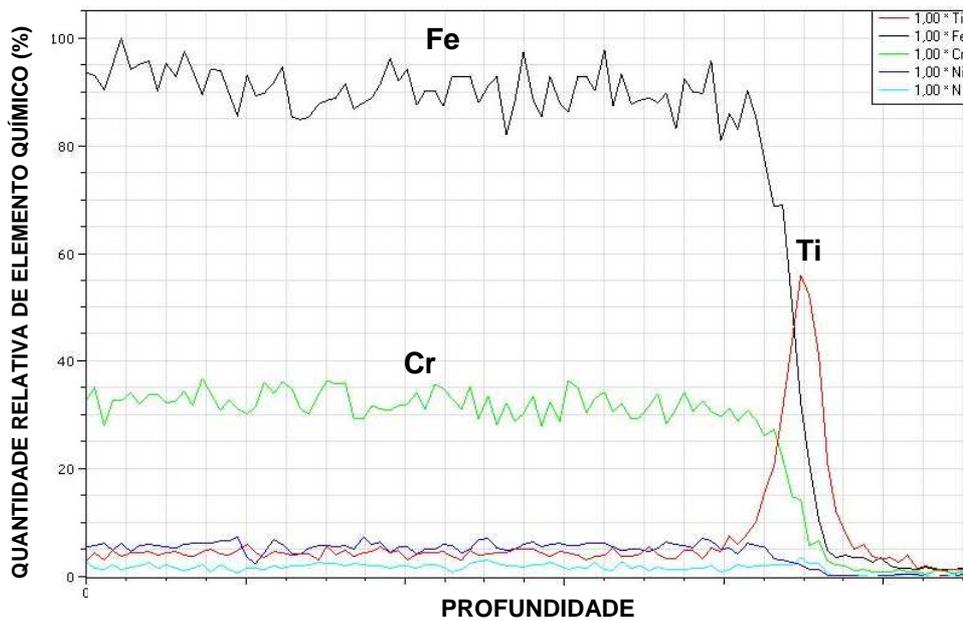


Figura 4.25: Curvas obtidas em mapeamento por linha, obtidas por EDX, na região próxima da interface filme – substrato da amostra tratada em 600 °C por 10 minutos.

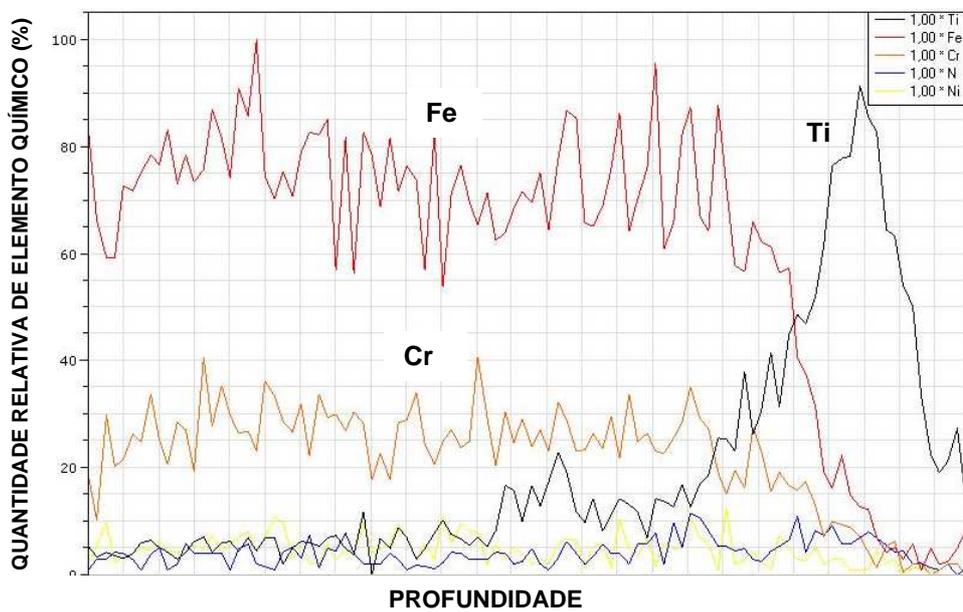


Figura 4.26: Curvas obtidas em mapeamento por linha, obtidas por EDX, na região próxima da interface filme – substrato da amostra tratada em 700 °C por 10 minutos.

#### **4.3.5. Determinação de dureza e módulo de elasticidade por nanoindentação**

Os ensaios de nanoindentação foram feitos em todas as amostras e as curvas obtidas de carga aplicada  $\times$  profundidade (carregamento e descarregamento) são mostradas nas Figuras 4.27 a 4.32.

Nestas curvas a distância entre a curva de carregamento e a curva de descarregamento, indica o comportamento do material testado. Quanto maior for a distancia entre elas, maior foi a deformação residual, resultante da penetração e retirada do indentador. Em um material totalmente elástico, as curvas de carregamento e descarregamento ficariam sobrepostas, por exemplo, pois não haveria deformação residual.

Os valores de módulo de elasticidade (E) e dureza são apresentados na forma de gráficos (Figuras 4.33 e 4.34) e em forma de tabela (Tabela 4.4). A Tabela 4.5 mostra valores de dureza e módulo de elasticidade referidos na literatura [24-25,40]

Os valores de dureza para as amostras nitretadas estão em uma faixa de 14 a 25 GPa, sendo que os valores registrados na literatura estão na faixa de 18 a 23 GPa. A amostra nitretada em 700 °C por 15 minutos apresenta valores de dureza menor do que as demais, ou seja, 7.4 GPa. Este valor pode estar associado à presença de TiO<sub>2</sub> e porosidade observada na superfície desta amostra.

Para todas as amostras, com exceção da amostra nitretada em 700 °C por 15 minutos, os valores de módulo de elasticidade obtidos em uma profundidade média de 50 nm (com carga máxima de 2.000  $\mu$ N), estão em uma faixa entre 220 e 343 GPa. Esta faixa de valores de E é mais larga do que a registrada na literatura como sendo de 250 a 300 GPa.

De um modo geral, a diferença entre os tempos e temperaturas de nitretação, teve pouca influencia no valor da dureza superficial, uma vez que em todos os tempos e temperaturas utilizados, houve a formação de TiN. Dentro da região do filme de TiN (profundidade < 60 nm aproximadamente), as variações nos valores de dureza sugerem estar relacionadas à variação da profundidade de penetração do indentador (hf). Essa variação da penetração se deu pelo fato de o equipamento ser controlado apenas por carga e não por deslocamento.

Depois da análise da camada superficial de TiN, as cargas foram aumentadas para 10.000  $\mu\text{N}$ , para que fosse possível caracterizar a região, onde se esperava obter a interface (aproximadamente 200 nm). Os valores obtidos foram muito próximos dos valores encontrados na literatura [23], para uma solução sólida de titânio e nitrogênio. Esse resultado indicou que as temperaturas e os tempos de nitretação adotados neste trabalho, foram adequados para a formação de uma interface diluída (com dureza e módulo de elasticidade variando gradativamente em direção ao substrato).

Não foi possível caracterizar o substrato de aço, utilizando o equipamento de nanoindentação, pois a carga máxima em que o mesmo poderia operar era de 10.000  $\mu\text{N}$ . Sendo assim, foi usado um microdurômetro da marca Future Tech, modelo FM-700, para que fosse possível utilizar valores de carga que permitissem a penetração da ponteira na região do substrato. As cargas utilizadas foram da ordem de 50 mN, e a profundidade de penetração foi de aproximadamente 500 nm. Os valores encontrados para as amostras nitretadas em 500 °C foram em média de 3,78 GPa, ficando dentro da faixa de dureza esperada para o aço (faixa de 3,82 a 3,92 GPa). Não foi possível obter o módulo de elasticidade do substrato, pois o equipamento não fornecia a curva de carga  $\times$  profundidade, para que fosse possível calcular o valor de E. Por questões de disponibilidade do equipamento, foram analisadas no microdurômetro, as amostras nitretadas em 500 °C, em todos os tempos (5,10 e 15 minutos).

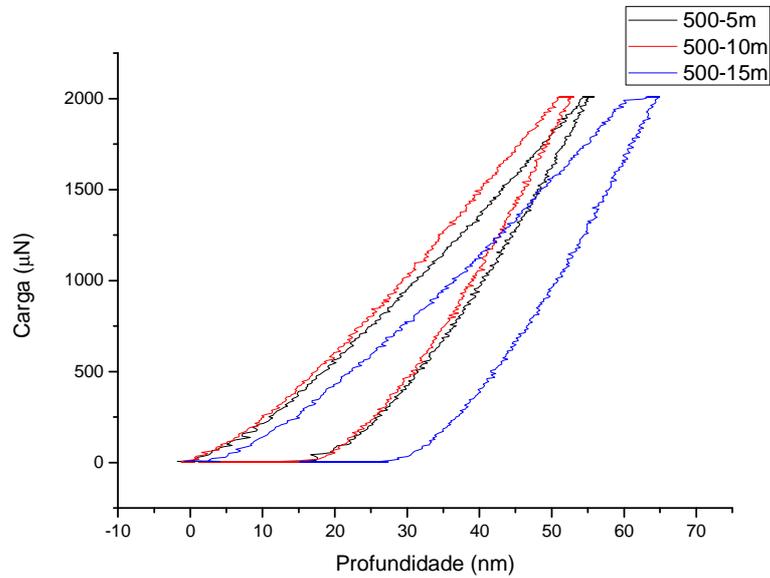


Figura 4.27: Curvas de carga aplicada  $\times$  profundidade na região do filme de TiN (carregamento e descarregamento) para as amostras tratadas em 500 °C por 5,10 e 15 minutos.

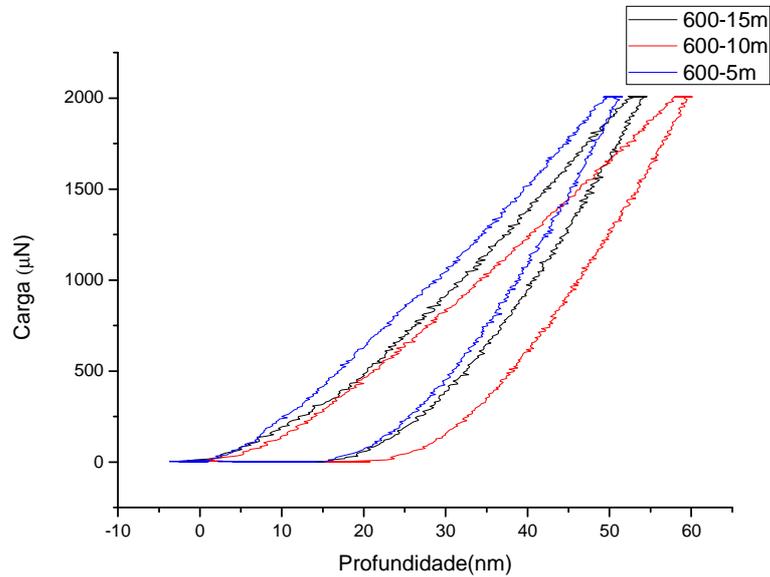


Figura 4.28: Curvas de carga aplicada  $\times$  profundidade na região do filme de TiN (carregamento e descarregamento) para as amostras tratadas em 600 °C por 5, 10 e 15 minutos.

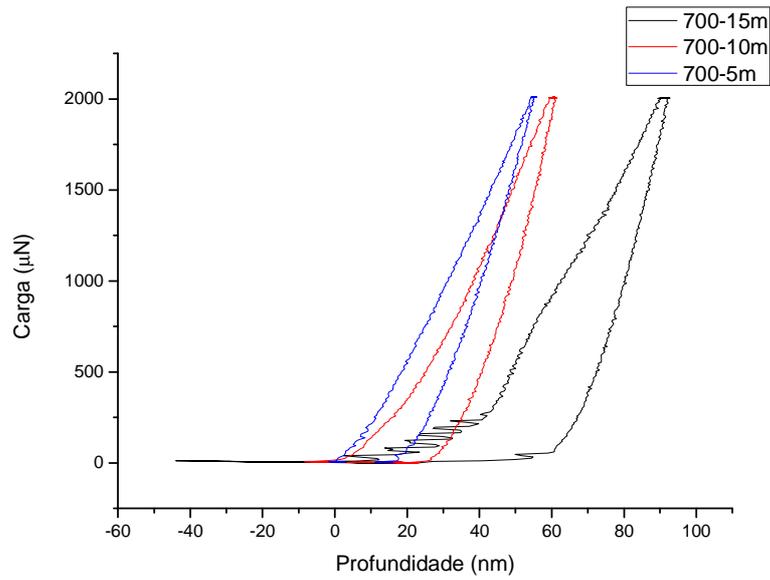


Figura 4.29: Curvas de carga aplicada  $\times$  profundidade na região do filme de TiN (carregamento e descarregamento) para as amostras tratadas em 700 °C por 5, 10 e 15 minutos.

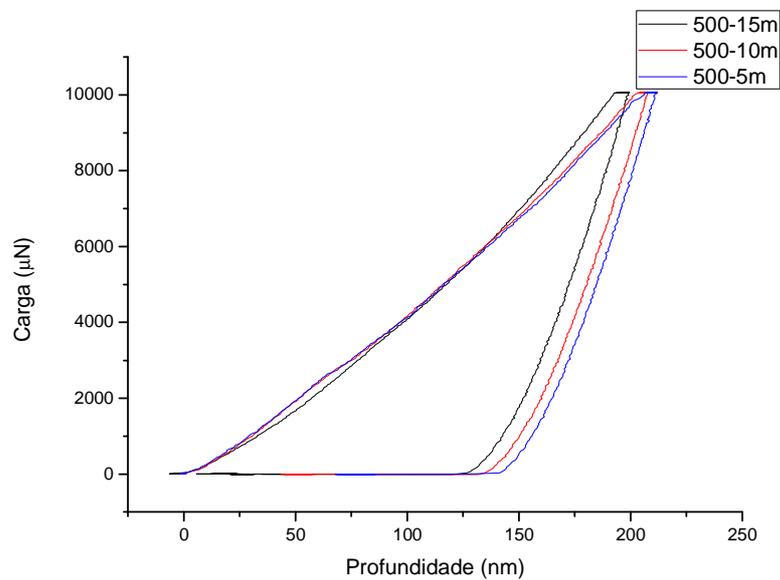


Figura 4.30: Curvas de carga aplicada  $\times$  profundidade na região da interface (carregamento e descarregamento) para as amostras tratadas em 500 °C por 5, 10 e 15 minutos

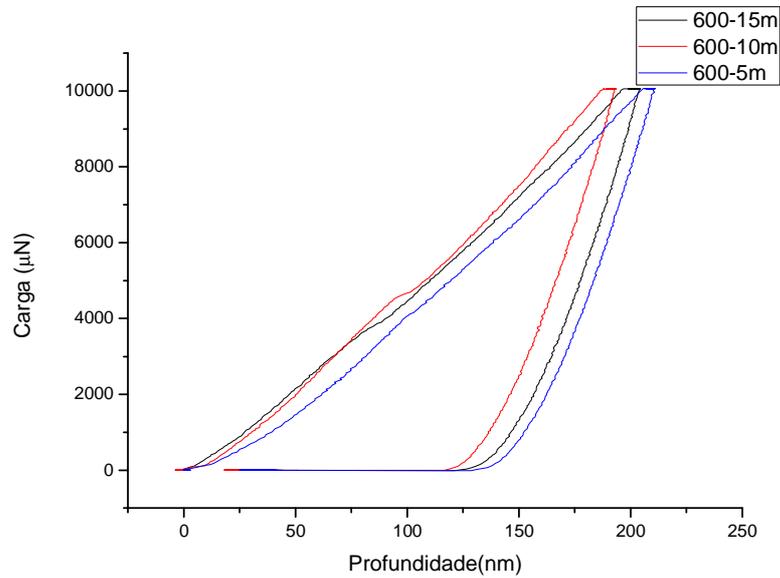


Figura 4.31: Curvas de carga aplicada  $\times$  profundidade na região da interface (carregamento e descarregamento) para as amostras tratadas em  $600^\circ\text{C}$  por 5, 10 e 15 minutos.

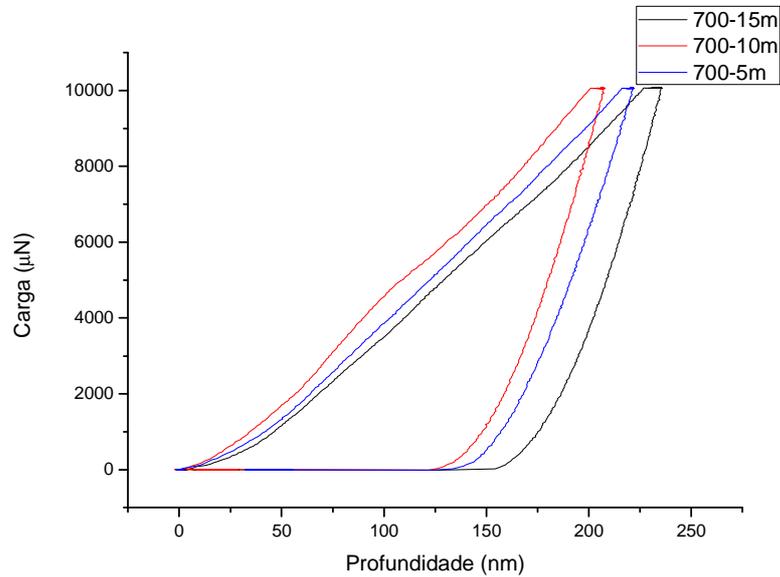


Figura 4.32: Curvas de carga aplicada  $\times$  profundidade na região da interface (carregamento e descarregamento) para as amostras tratadas em  $700^\circ\text{C}$  por 5, 10 e 15 minutos.

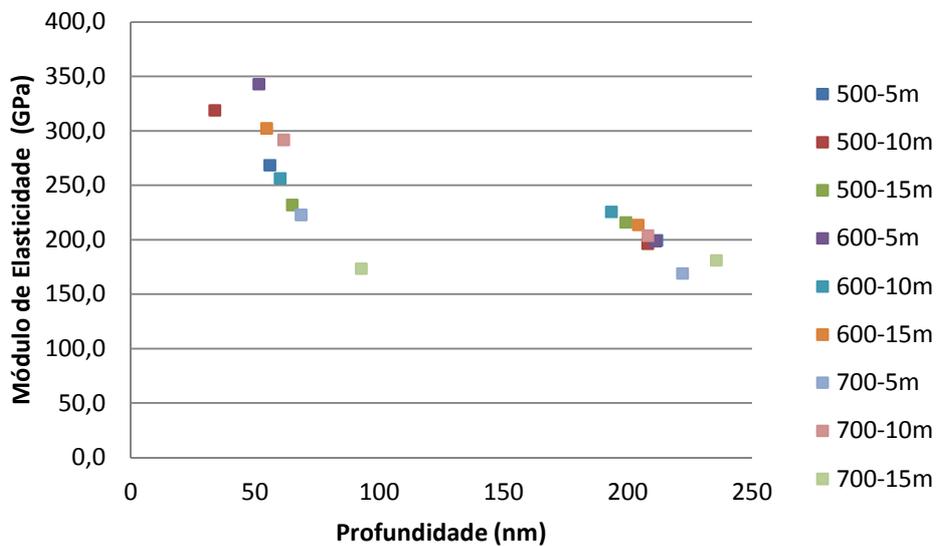


Figura 4.33: Gráfico de módulo de elasticidade × profundidade das amostras submetidas a tratamentos térmicos em atmosfera de nitrogênio, com valores obtidos em 50 e 200 nm de profundidade aproximadamente.

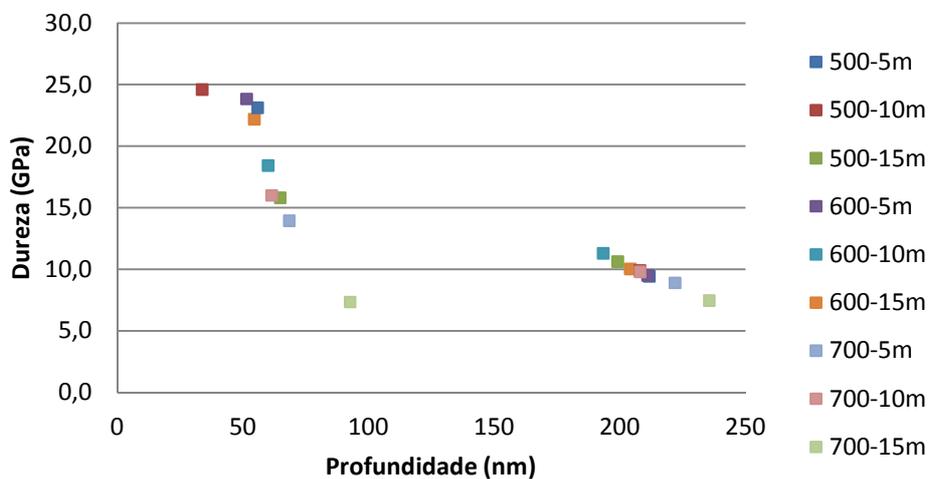


Figura 4.34: Gráfico de dureza × profundidade das amostras submetidas a tratamentos térmicos em atmosfera de nitrogênio, com valores obtidos em 50 e 200 nm de profundidade aproximadamente.

Tabela 4.4 - Valores de dureza e módulo de elasticidade das amostras após tratamentos térmicos em atmosfera de nitrogênio.

<b>Amostra</b>	<b>Profundidade (mm)</b>	<b>Dureza (GPa)</b>	<b>E (GPa)</b>
500-5m	55,9	23,1	268,6
500-5m	211,7	9,4	199,5
500-10m	33,8	24,6	319,0
500-10m	208	9,9	196,5
500-15m	64,9	15,8	232,1
500-15m	199,2	10,6	216,1
600-5m	51,5	23,8	343,1
600-5m	211,1	9,5	199,0
600-10m	60,1	18,4	256,6
600-10m	193,4	11,3	225,7
600-15m	54,6	22,2	302,4
600-15m	204,2	10,0	213,8
700-5m	68,5	14,0	223,0
700-5m	222	8,9	169,2
700-10m	61,5	16,0	291,8
700-10m	208,1	9,8	203,9
700-15m	92,7	7,4	173,6
700-15m	235,6	7,5	181,3

Tabela 4.5 - Dureza superficial e módulo de elasticidade de filmes de Ti e TiN e do aço 15-5 PH encontrados na literatura.

<b>Material</b>	<b>Dureza Vickers (GPa)</b>	<b>E (GPa)</b>
Filme Ti	0,97	116
Filme TiN	18-21	250-300
Aço 15-5 PH	3,82 – 3,92 <sup>(*)</sup>	200 <sup>(*)</sup>

(\*) valores do fabricante

Fonte: [24-25,40]

A razão dureza/módulo de elasticidade (H/E) fornece uma indicação qualitativa da resistência ao desgaste do material [41]. Quanto maior for o valor desta razão, maiores serão a recuperação elástica do material e a carga necessária para produzir as deformações plásticas.

Assim, para o substrato de aço 15-5 PH utilizado neste trabalho, a razão  $H_{\text{substrato}}/E_{\text{substrato}} = 0,0189$ . Utilizando os valores de H e E da Tabela 4.4 foram calculados os valores das razões  $H_{\text{filme}}/E_{\text{filme}}$  e  $H_{\text{interface}}/E_{\text{interface}}$  e os resultados são mostrados na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 - Valores das razões H/E para os filmes e interfaces das amostras obtidas neste trabalho.

<b>Amostra</b>	<b><math>H_{\text{filme}}/E_{\text{filme}}</math></b>	<b><math>H_{\text{interf}}/E_{\text{inter}}</math></b>
500-5m	0,0860	0,0471
500-10m	0,0771	0,0503
500-15m	0,0680	0,0490
600-5m	0,0694	0,0477
600-10m	0,0717	0,0501
600-15m	0,0734	0,0468
700-5m	0,0627	0,0526
700-10m	0,0548	0,0481
700-15m	0,0346	0,0414

Os valores obtidos indicam que a resistência ao desgaste do TiN são os maiores, ou seja:  $H_{\text{substrato}}/E_{\text{substrato}} < H_{\text{interface}}/E_{\text{interface}} < H_{\text{filme}}/E_{\text{filme}}$ . Apenas a amostra tratada na temperatura de 700 °C por 15 minutos não apresenta este comportamento.

A razão  $(H_{\text{filme}}/E_{\text{filme}}) / (H_{\text{substrato}}/E_{\text{substrato}})$  é um indicativo do grau de aderência do filme ao substrato [41,43]. Assim, quanto mais o valor se aproximar do valor unitário, maior será a aderência, pois o valor unitário desta razão significa que as propriedades de uma determinada camada (filme) estão bem próximas das propriedades da outra camada (substrato), não havendo uma variação abrupta de propriedades, sendo esta região capaz de absorver tensões. Desta forma, utilizando os valores da Tabela 4.6, foram calculados os valores das razões

para filme/substrato, filme/interface e interface/substrato como mostrado na tabela, sendo:

$$(H_{\text{filme}}/E_{\text{filme}}) / (H_{\text{substrato}}/E_{\text{substrato}}) = \text{razão filme/razão substrato}$$

$$(H_{\text{filme}}/E_{\text{filme}}) / (H_{\text{interface}}/E_{\text{interface}}) = \text{razão filme/razão interface}$$

$$(H_{\text{interface}}/E_{\text{interface}}) / (H_{\text{substrato}}/E_{\text{substrato}}) = \text{razão interface/razão substrato}$$

Estes valores são mostrados na Tabela 4.7.

Tabela 4.7 - Valores das razões H/E para o filme/substrato, filme/interface e interface/substrato das amostras obtidas neste trabalho.

<b>Amostra</b>	<b>H/E - filme/substrato</b>	<b>H/E - filme/interface</b>	<b>H/E - interface/substrato</b>
500-5m	4,55	1,82	2,49
500-10m	4,08	1,53	2,66
500-15m	3,60	1,39	2,59
600-5m	3,67	1,45	2,52
600-10m	3,79	1,43	2,65
600-15m	3,88	1,57	2,48
700-5m	3,32	1,19	2,78
700-10m	2,90	1,14	2,54
700-15m	1,83	0,84	2,19

Os valores da razão filme/razão substrato mostram uma tendência ao aumento da aderência com o aumento da temperatura de tratamento térmico. No entanto, o filme de TiN não está diretamente em contato com o substrato, pois existe uma interface entre eles. Os valores mostrados na Tabela 4.7 indicam que:

$$H/E \text{ filme-interface} < H/E \text{ interface/ substrato} < H/E \text{ filme/substrato}$$

Os resultados das investigações mostradas e discutidas neste trabalho indicam a formação de um sistema filme de TiN - interface - substrato de aço 15-5. As técnicas de caracterização utilizadas não permitiram mapear esta interface

para a obtenção variação da composição em função da profundidade. Para esta análise, em um trabalho futuro, será utilizada a técnica de *X-Ray Photoelectron Spectroscopy* - XPS cujo equipamento está sendo instalado no LAS/CTE/INPE. A análise por XPS permite análise quantitativa de elementos químicos (exceto H) e de compostos químicos [31,42] em profundidade.



## 5 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos nesta investigação indicaram a formação de filmes de TiN e de interfaces diluídas entre o filme e o substrato de aço inoxidável aeronáutico 15-5 PH, que conforme a literatura contribuem para o aumento da aderência do filme. Assim sendo, os resultados obtidos neste trabalho atingiram os objetivos principais que eram a formação de filme de nitreto de titânio através da utilização de técnicas convencionais (EB-PVD) em conjunto com técnicas economicamente viáveis (nitretação gasosa) e a formação de interface diluída entre o filme de TiN e o substrato.

As temperaturas (500, 600 e 700 °C) e os tempos escolhidos (5, 10 e 15 minutos) para o tratamento termoquímico de nitretação mostraram - se adequados para a formação de interface diluída entre o filme de TiN e o substrato de aço.

Os resultados indicaram também que a rugosidade superficial dos filmes de TiN aumentou com o aumento das temperaturas do tratamento térmico (nitretação).

Os valores de dureza e o módulo de elasticidade do filme de nitreto de titânio, obtidos por nanoindentação, ficaram próximos dos obtidos por outros autores, mesmo quando eram utilizadas técnicas diferentes para a obtenção dos filmes.

Os resultados também indicaram a presença de solução sólida na profundidade de aproximadamente 200 nm a partir da superfície, em todas as amostras nitretadas. Essa interface apresentou valores de dureza e de módulo de elasticidade em uma faixa intermediária entre os valores de módulo de elasticidade e de dureza do filme de TiN e do substrato de aço.

Por fim, as razões H/E dos filmes de TiN apresentaram valores maiores do que o do substrato, comprovando a resistência ao desgaste alta deste composto.

Os valores destas razões também indicaram as tendências de aderência do filme de TiN à interface e da interface ao substrato de aço 15-5 PH.

## 6 TRABALHOS FUTUROS

Os resultados obtidos neste trabalho indicaram a necessidade de investigações futuras para sua complementação:

- Estudar a otimização dos parâmetros de deposição dos filmes por EB-PVD que permitam a obtenção de filmes de titânio com maior espessura e valores pequenos de rugosidade superficial.
- Utilizar a técnica XPS para obter a variação da composição química em função da profundidade para caracterizar quantitativamente a espessura das camadas e interface formadas.
- Estudar e desenvolver técnicas que permitam a obtenção dos valores de aderência do filme ao substrato, utilizando-se ensaios mecânicos convencionais.



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] KING, D.; INDERWILDI, O.; CAREY, C. Advanced aerospace materials: past, present and future. **Aviation and the Environment**, p. 23-27, 2009. Advanced aerospace materials: past, present and future. Disponível em: [http:// www.chriscarey.co.uk/a&e\\_materials.pdf](http://www.chriscarey.co.uk/a&e_materials.pdf). Acesso em: 15 jan. 2015.
- [2] LOPES, J.O. **Material selection for aeronautical structural application**. Ciência & Tecnologia dos Materiais, Vol. 20, n.º 3-4, p. 78-82, 2008.
- [3] LI, C.J.; YANG, G.J.; ALTUN, O. Thermal spray coatings for aeronautical and aerospace applications. In: ZHANG, S.; ZHAO, D. ( eds.). **Aerospace materials handbook**. New York: CRC Press, 2012. Chap. 6, p. 281-358.
- [4] PAPINI, M.; SPELT, J.K. The mechanics of coatings. In: DILLAND, D.A.; POCIUS, A.V. (Ed.). **Adhesion science and engineering - I: the mechanics of adhesion**, New York: Elsevier, 2002. chap. 9p. 303-350.
- [5] BERG, J.C. Semi-empirical strategies for predicting adhesion. In: CHAUDHURY, M.; POCIUS, A.V. (Ed.). **Adhesion science and engineering - 2: surfaces, chemistry and applications**. New York: Elsevier 2002. chap. 1, p. 1-73.
- [6] WAHL, K.J.; SYED ASIF, S.A. Surface mechanical measurements at the nanoscale. In: CHAUDHURY, M.; POCIUS, A.V. (Ed.). **Adhesion science and engineering - 2: surfaces, chemistry and applications**. , New York: Elsevier, 2002chap. 4, p. 193-220.
- [7] PACKHAM, D.E. Surface roughness and adhesion. In: CHAUDHURY, M.; POCIUS, A.V. (Ed.). **Adhesion science and engineering - 2: surfaces, chemistry and applications**. New York: Elsevier, 2002. chap. 7, p. 317-350.
- [8] WOOL, R.P. **Diffusion and autohesion**. In: CHAUDHURY, M.; POCIUS, A.V. (Ed.). **Adhesion science and engineering - 2: surfaces, chemistry and applications**.New York: Elsevier, 2002. chap. 8, p. 351-402.
- [9] DILLARD, D.A. Fundamentals of stress transfer in bonded systems. In: DILLAND, D.A.; POCIUS, A.V. (Ed.). **Adhesion science and engineering - I: the mechanics of adhesion**. New York: Elsevier, 2002. chap. 1, p. 1-44.
- [10] BURAKOWSKI, T.; WIERZCHON, T. **Surface engineering of metals: principles, equipments and technologies**. New York: CRC Press, 1999.
- [11] OHRING, M. **Materials science of thin films**. 2. ed. San Diego, CA, USA: Academic Press, 2002.

- [12] FRANCO, A.C. et al. **Caracterização de filmes de nitreto de titânio obtidos por MOCVD**. São Paulo: IPEN/CNEM-SP, 2009.
- [13] VIEIRA, R. A. **Estudo de modificações de superfície de aço inoxidável 304 com filmes poliméricos e de titânio para melhorar a aderência de filmes de diamante CVD**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais). Faculdade de Engenharia Química de Lorena - FAENQUIL, Lorena, SP, Brasil, 2000.
- [14] VIEIRA, R. A. **Estudo das modificações de superfícies de aços ferramenta e aços rápidos com filmes funcionais e aderentes de TiN e de AlN obtidos via deposição reativa por PVD**. 2005. 209 p. (INPE-14203-TDI/1104). Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2005. Disponível em: <<http://urlib.net/sid.inpe.br/MTC-m13@80/2005/10.26.11.13>>. Acesso em: 3 fev. 2014.
- [15] KRABBE, D. **Otimização do fresamento do aço inoxidável aeronáutico 15-5 PH**. 2006. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.
- [16] NONO, M. C. A. **Modificação de superfície de sólidos**. São José dos Campos, 2004. Apostila da disciplina Ciência e Tecnologia de Materiais. Curso de Pós-graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, 2008, 17p.
- [17] FREUND, L.B; SURESH S. **Thin film materials – stress, defect formation and surface evolution**. New York: Cambridge University Press, 2003.
- [18] GICQEL, A. et al. **Plasma and nitrides: application to the nitriding of titanium**. Pure & Appl. Chem., v. 62, n. 9, p. 1743-1750, 1990.
- [19] WHITE, A.L. et. al. Surface/interface analysis and optical properties of RF sputter-deposited nanocrystalline titanium nitride thin films. **Applied Surface Science**, v. 292, p. 74-85, 2014.
- [20] PIERSON, H.O. **Handbook of chemical vapor deposition CVD – principles, technology and applications**. 2. ed. Park Ridge, New Jersey, U.S.A: Noyes publications, 1999.
- [21] ZHECHEVA, A. et al. **Titanium alloys after surface gas nitriding**. Redditch, Worcestershire, UK: SIFCO Applied Surface Concepts (UK), 2006.
- [22] TENTARDINI, E.K. **Obtenção e caracterização de filmes finos de (Ti, Al)N do tipo multicamadas para aplicação em matrizes**. 2004. Tese.

(Doutorado em Engenharia, área concentração em Ciência dos Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004.

- [23] POHRELYUK, I.; FEDIRKO, V. Chemico-thermal treatment of titanium alloys - nitriding, titanium alloys - towards achieving enhanced properties for diversified applications. In: A.K.M. NURUL AMIN (Ed.). Titanium alloys - towards achieving enhanced properties for diversified applications. 2012. ISBN: 978-953-51-0354-7. Available from:  
<<http://www.intechopen.com/books/titanium-alloystowards-achieving-enhanced-properties-for-diversified-applications/chemico-thermal-treatment-of-titaniumalloys-nitriding>>.
- [24] MEMS and Nanotechnology Clearinghouse. **Material:** Titanium Nitride (TiN), films. Reston, Virginia, 1999.  
<<https://www.memsnet.org/material/titaniumnitridetinfilm/>>. Acesso em 15 dez.2014
- [25] VILLARES METALS. **Tabela aeroespacial**. Disponível em:  
<[http://www.villaresmetals.com.br/images/TABELA\\_AEROESPACIAL\\_POR T.pdf](http://www.villaresmetals.com.br/images/TABELA_AEROESPACIAL_POR_T.pdf)> Acesso em 25 ago. 2012.
- [26] JOGENDER, S. et al. **An overview:** electron beam-physical vapor deposition technology - present and future applications. University Park, PA: The applied Research Laboratory, The Pennsylvania State University, 1999.
- [27] ALMEIDA, D.S. **Estudo de revestimentos cerâmicos sobre substrato metálico, obtidos por deposição física de vapores por feixe de elétrons para aplicação como barreira térmica**. 2005. 175 p. (INPE-12921-TDI/1016). Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2005. Disponível em:  
<<http://urlib.net/sid.inpe.br/iris@1913/2005/04.11.17.12>>. Acesso em: 04 fev. 2015.
- [28] PYE, D. **Practical nitriding and ferritic nitrocarburizing** .ASM International. All Rights Reserved. Materials Park, Ohio, USA: ASM International, 2003.
- [29] GARZÓN, C. M.; TSCHIPTSCHIN, A. P. Nitretação gasosa em alta temperatura de aços inoxidáveis. **Revista Matéria**, Rio de Janeiro, v. 10, n. 4, p. 502 – 525, 2005. ISSN 1517-7076.
- [30] MAY, Y. **Nitriding** – fundamentals, modeling and process optimization. Worcester: Worcester Polytechnic Institute, April 2012.

- [31] BRUNDLE, C.R, et al. **Encyclopedia of materials characterization**. U.S. A: Manning Publications, 1992.
- [32] OLIVER, W.C.; PHARR, G.M. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: advances in understanding and refinements to methodology. **J. Mater. Res.**, v. 19, n. 1, p. 3-20, 2004
- [33] MACHADO, R. R. **Padronização da micro e nanodureza por penetração instrumentada**. 2005. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2005.
- [34] TSUKAMOTO, Y. et al. **Microindentation adhesion tester and its applications to thin films**. Kawasaki, Japan: Functional Devices Research Laboratories, NEC Corp., 1992.
- [35] PHARR, G.M; OLIVER, W.C. **Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: advances in understanding and refinements to methodology**. Knoxville, Tennessee: The university of Tennessee and Oak Ridge National Laboratory, Department of Materials Science and Engineering, 2003.
- [36] SHUMAN, D.J. et. al. **Calculating the elastic modulus from nanoindentation and microindentation reload curves**. Belo Horizonte, MG, Brazil: Metallurgical Technology Division, Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais, 2006.
- [37] MICHÉL, M.D. **Propriedades mecânicas e fraturas induzidas por nanoindentação em filmes de carbono amorfo hidrogenado**. 2005. Tese (Doutorado em Física do Setor de Ciências Exatas) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.
- [38] GUBICZA, J. **Determination of young's modulus from depth sensing Vickers indentation tests**. Budapest, Hungary: Department of General Physics, Eotvos University, 1997.
- [39] FEDERAL AVIATION ADMINISTRATION. **MMPDS-04 Metallic Materials Properties Development and Standardization (MMPDS)**. Washington, D.C.: United States, and Battelle Memorial Institute, 2008. Available at: <<http://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpMMPDSM01/metallic-materials-properties>>.
- [40] MEJIA, J.P. et. al. Nanocaracterización mecánica de películas de nitruro de titanio (TiN) producidas por dos diferentes técnicas PAPVD. **Revista Colombiana de Física**, v. 38, n. 3, 2006.

- [41] LEYLAND, A.; MATTHEWS, A. On the significance of the H/E ratio in wear control: a noncomposite coating approach to optimized tribological behavior. **Wear**, a. 226, p. 1-11, 2000.
- [42] LUMSDEN, J.B. X-Ray Photoelectron Spectroscopy. In: WHAN, R.E. (ed.). **Materials characterization**, U.S.A: ASM Handbook, 2006. v.10.
- [43] PINEDO, C.E. et. al. Influence of the Plasma Pre-nitriding Surface Treatment on Wear and Adhesion of PVD/TiN Coating for the Hot Work Tool Steel AISI H13. In: INTERNATIONAL TOOLING CONFERENCE - TOOLING MATERIALS AND THEIR APPLICATIONS FROM RESEARCH TO MARKET, 7., 2006, Torino. **Proceedings...** Torino: Politecnico di Torina, 2006.
- [44] STRAPASSON, G. **Estudo da Influencia do lubrificante sólido MoS<sub>2</sub> nas propriedades de revestimentos protetores de TiN**. 2010. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, agosto de 2010.
- [45] LUCCHESI, M. M.; **Nucleação e crescimento de filmes de diamante em substratos de zircônia parcialmente estabilizada**. 2006. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, outubro de 2006.
- [46] BOYER, R.; WELSCH, G.; COLLINGS, E. W. (EDS). **Materials properties handbook: titanium alloys**. USA: ASM International, Materials Park, OH, 1994.
- [47] REIS, R. F. et al. **Nitreção por plasma do aço ISO 5832-1 em alta temperatura: Influência do tempo de tratamento e sua aplicação no processo "SHTPN"**. *Matéria (Rio J.)* [online]. 2013, vol.18, n.4, pp. 1525-1540. ISSN 1517-7076. <http://dx.doi.org/10.1590/S1517-70762013000400013>.