



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUÍ**  
**CENTRO DE TECNOLOGIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E**  
**ENGENHARIA DOS MATERIAIS**

**DEPOSIÇÃO DE TiCN E TRATAMENTO DÚPLEX SIMULTÂNEO ATRAVÉS DO**  
**USO DE GAIOLA CATÓDICA: ESTUDO COMPARATIVO**

**Mestrando: Franklyn Erikson da Silva Guimarães**

**Orientador: Prof. Dr. Bartolomeu Cruz Viana Neto**

**Co orientador: Prof. Dr. Rômulo Ribeiro Magalhães de Sousa**

**Teresina - Piauí**

**2018**

**FRANKLYN ERIKSON DA SILVA GUIMARÃES**

**DEPOSIÇÃO DE TiCN E TRATAMENTO DÚPLEX SIMULTÂNEO ATRAVÉS DO  
USO DE GAIOLA CATÓDICA: ESTUDO COMPARATIVO**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais da Universidade Federal do Piauí – UFPI, como requisito complementar à obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia dos Materiais.

**ORIENTADOR: Prof. Dr. Bartolomeu Cruz Viana Neto**

**COORIENTADOR: Prof. Dr. Rômulo Ribeiro Magalhães de Sousa**

**Teresina-Piauí**

**2018**

FICHA CATALOGRÁFICA  
Serviço de Processamento Técnico da Universidade Federal do  
Piauí Biblioteca Comunitária Jornalista Carlos Castello Branco

G963d Guimarães, Franklyn Erikson da Silva.

Deposição de TICN e tratamento dúplex simultâneo através  
do uso de gaiola catódica: estudo comparativo / Franklyn  
Erikson da Silva Guimarães. – 2018.

85 f.

Dissertação (Ciência e Engenharia dos Materiais) –  
Universidade Federal do Piauí, Teresina, 2018.

“Orientador: Prof. Dr. Bartolomeu Cruz Viana”.

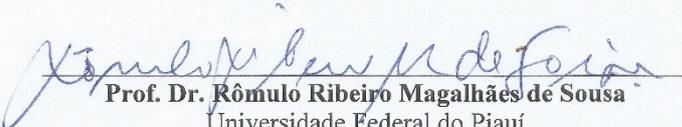
“Coorientador: Prof. Dr. Rômulo Ribeiro Magalhães de  
Sousa”.

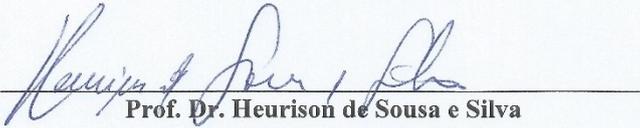
1. Plasma. 2. Deposição. 3. Filmes Finos. 4. Tratamento  
Dúplex. I. Título.

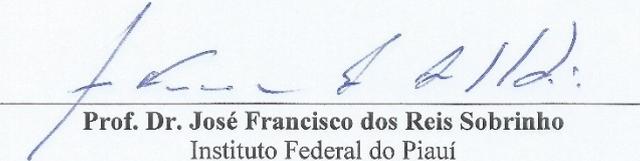
CDD 530.44

# DEPOSIÇÃO DE TiCN E TRATAMENTO DÚPLEX SIMULTÂNEO ATRAVÉS DO USO DE GAIOLA CATÓDICA: ESTUDO COMPARATIVO

Dissertação apresentado ao Curso de Mestrado em Ciência e Engenharia dos Materiais da Universidade Federal do Piauí – UFPI, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia dos Materiais.

  
**Prof. Dr. Rômulo Ribeiro Magalhães de Sousa**  
Universidade Federal do Piauí  
Coorientador

  
**Prof. Dr. Heurison de Sousa e Silva**  
Universidade Federal do Piauí  
Examinador Interno

  
**Prof. Dr. José Francisco dos Reis Sobrinho**  
Instituto Federal do Piauí  
Examinador Externo

**Teresina-PI**

**2018**

*“Sentimos que, mesmo depois de serem respondidas todas as questões científicas possíveis, os problemas permanecem completamente intactos”*

*Ludwig Wittgenstein*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por me dar força, fé e perseverança ao longo desses 5 anos de curso.

À minha família, em especial para minha mãe pelo apoio e incentivo ao longo do curso e de toda uma vida de estudos, aconselhando-me nos momentos bons e ruins.

Ao Prof. Dr. Rômulo Ribeiro Magalhães de Sousa pela oportunidade de participar do LabPlasma, pela orientação, confiança, amizade e apreço.

Ao Prof. Prof. Dr. Bartolomeu Cruz Viana Neto pela orientação na elaboração do tema de pesquisa, pela cobrança e pelo incentivo a concluir a pesquisa.

Aos alunos de IC, Júlio e Lavínia, que foram de grande ajuda nos ensaios de Raman e MEV

A todos os professores de qualidade que tiveram importância significativa na minha formação acadêmica.

A UFPI por me propiciar uma quantidade incrível de experiências educacionais e pessoais.

Aos meus amigos e amigas de Caxias e Teresina pelo apoio e motivação para terminar esta pesquisa, em especial à minha namorada Patrícia por sempre me incentivar nos momentos de dificuldade.

Aos meus amigos e parceiros do curso de Engenharia Mecânica do IFPI e dos amigos do LABPLASMA-UFPI, por todas as brincadeiras, dificuldades e esforços que passamos durante essa jornada árdua.

A CAPES pelo apoio financeiro

A todas as outras pessoas que contribuíram direta e indiretamente no incentivo deste trabalho.

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	15
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	19
2.1	AÇOS INOXIDÁVEIS	19
2.2	AÇOS INOXIDÁVEIS SUPERDÚPLEX	22
2.3	FILMES FINOS	23
2.3.1	<b>Formação do Filme Fino</b>	24
2.3.2	<b>Crescimento dos Filmes</b>	25
2.4	TÉCNICAS DE POSIÇÃO	27
2.4.1	<b>Deposição Física a Vapor – PVD</b>	29
2.4.2	<i>Sputtering</i>	31
2.4.3	<b>Deposição Química a Vapor – CVD</b>	33
2.4.4	<b>Plasma em Gaiola Catódica (<i>Sputtering</i> em Gaiola Catódica)</b>	35
2.5	TRATAMENTO DÚPLEX	37
2.5.1	<b>Tratamento Dúplex utilizando Gaiola Catódica</b>	39
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>	43
3.1	MATERIAIS	43
3.2	PREPARAÇÃO METALOGRAFICA DAS AMOSTRAS	44
3.2.1	<b>Obtenção da gaiola catódica</b>	45
3.2.2	<b>Sistema de deposição por plasma</b>	45
3.3	DEPOSIÇÃO UTILIZANDO GAIOLA CATÓDICA	48
3.3.1	<b>Parâmetros de Tratamento</b>	48
3.4	CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL	50
3.4.1	<b>Microdureza</b>	50
3.4.2	<b>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) E Espectroscopia de Raios-X Por Energia Dispersiva (EDS)</b>	51
3.4.3	<b>Espectroscopia Raman</b>	51
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	53
4.1	MICRODUREZAS	53
4.1.1	<b>Microdureza – Processo de Deposição</b>	53
4.1.2	<b>Microdureza – Tratamento Dúplex</b>	55
4.1.3	<b>Influência do tratamento duplex no aumento de dureza comparado ao processo de deposição de filme fino</b>	56
4.2	ESPECTROSCOPIA RAMAN	58
4.3	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	61
4.3.1	<b>MEV – Processo de deposição</b>	61
4.3.2	<b>MEV – Tratamento Dúplex</b>	64

4.4	ESPECTROSCOPIA DE RAIOS-X POR ENERGIA DISPERSIVA (EDS).....	67
4.4.1	EDS – Processo de Deposição .....	67
4.4.2	EDS – Tratamento Dúplex .....	70
5	CONCLUSÃO .....	74
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	77
7	CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	85

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> - Ilustração esquemática de diferentes modos de crescimento dependendo da relação entre energias superficiais. (a) Camada por camada (Frank van der Merwe), (b) Ilhas (Volmer-Weber) e (c) Camada mais ilha (Stranski-Krastanov).....	25
<b>Figura 2</b> - Ilustração esquemática mostrando a sequência de passos durante a nucleação e os primeiros estágios do crescimento do filme. ....	26
<b>Figura 3</b> - Processos de deposição por plasma. ....	29
<b>Figura 4</b> - Principais interações plasma–superfície do catodo durante bombardeio iônico ....	32
<b>Figura 5</b> - Aspecto visual da formação do plasma na superfície da gaiola gerando efeito de multi-cátodos cilíndricos nos furos da gaiola e tampa. ....	36
<b>Figura 6</b> - Ilustração a) disposição da gaiola catódica no porta-amostra e b) amostra isolada no interior da gaiola.....	37
<b>Figura 7</b> - Propriedades funcionais de revestimentos dúplex obtidos por nitretação à plasma e PVD-TiN .....	38
<b>Figura 8</b> - Representação esquemática do endurecimento do substrato por nitretação a plasma para aumentar a sua capacidade de suportar carregamento e, com isso, a aderência da camada de TiN-PVD.....	39
<b>Figura 9</b> - Amostra preparada de aço UNS S32750 .....	44
<b>Figura 10</b> - Disposição da amostra de aço UNS S32750 sobre alumina e dentro da gaiola para tratamento. ....	45
<b>Figura 11</b> - Esquema do sistema utilizado para deposição por plasma em gaiola catódica. ....	46
<b>Figura 12</b> - Componentes principais do sistema de deposição por plasma, (a) bomba de vácuo, (b) controle e monitoramento dos gases (c) câmara de vácuo (reator de plasma) (d) fonte de tensão contínua. ....	47
<b>Figura 13</b> - Disposição da amostra sobre o porta-amostra, de acordo com a condição de trabalho, (a) condição I (amostra isolada) e (b) condição II (amostra não isolada). ....	49
<b>Figura 14</b> - Gráfico de microdurezas do filme depositado sobre o aço UNS S32750, à 400 °C, 450 °C e 500 °C, utilizando isolamento elétrico (alumina).....	53
<b>Figura 15</b> - Gráfico de microdurezas do aço UNS S32750 que sofreram tratamento dúplex à 400 °C, 450 °C e 500 °C, utilizando a condição II sem isolamento elétrico (contato direto com o cátodo). ....	55
<b>Figura 16</b> - Gráfico de microdurezas de amostras nitretadas à plasma de forma convencional (NC) e utilizando gaiola catódica (NGC). ....	57

<b>Figura 17</b> – Espectro Raman das amostras que sofreram processo de deposição.....	59
<b>Figura 18</b> - Espectro Raman das amostras submetidas à tratamento dúplex.....	61
<b>Figura 19</b> - Micrografia por MEV (SE – secondary electrons) da amostra SDI-400, feito processo de deposição, com aumento de 20.000x e 5µm.....	62
<b>Figura 20</b> - Micrografia por MEV (SE – secondary electrons) da amostra SDI-450, feito processo de deposição, com aumento de 20.000x e resolução de 5µm.....	63
<b>Figura 21</b> - Micrografia por MEV (SE – secondary electrons) da amostra SDI-500, feito processo de deposição, com aumento de 20.000x e resolução de 5µm.....	64
<b>Figura 22</b> - Micrografia por MEV (SE – secondary electrons) da amostra SDII-400, feito tratamento dúplex, com aumento de 20.000x e resolução de 5µm. ....	65
<b>Figura 23</b> - Micrografia por MEV (SE – secondary electrons) da amostra SDII-450, feito tratamento dúplex, com aumento de 20.000x e resolução de 5µm. ....	66
<b>Figura 24</b> - Micrografia por MEV (SE – secondary electrons) da amostra SDII-500, feito tratamento dúplex, com aumento de 20.000x e resolução de 5µm. ....	67
<b>Figura 25</b> - Resultados de EDS da amostra SDI-400 após processo de deposição. ....	68
<b>Figura 26</b> - Resultados de EDS da amostra SDI-450 após processo de deposição. ....	69
<b>Figura 27</b> - Resultados de EDS da amostra SDI-500 após processo de deposição. ....	69
<b>Figura 28</b> - Resultados de EDS da amostra SDII-400 após tratamento dúplex.....	70
<b>Figura 29</b> - Resultados de EDS da amostra SDII-450 após tratamento dúplex.....	71
<b>Figura 30</b> - Resultados de EDS da amostra SDII-500 após tratamento dúplex.....	72

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Classificação de técnicas de deposição de filmes finos.....	28
<b>Tabela 2</b> - Composição química nominal do aço UNS S32750 (% massa). .....	43
<b>Tabela 3</b> - Parâmetros de tratamento utilizados para deposição utilizando gaiola catódica....	49
<b>Tabela 4</b> - Comprimento de onda referente as bandas TA, LA, 2A, TO e a relação entre os modos acústicos e ópticos das amostras que foram depositadas. ....	60
<b>Tabela 5</b> - Comprimento de onda referente as bandas TA, LA, 2A, TO e a relação entre os modos acústicos e ópticos das amostras que sofreram tratamento dúplex.....	61

## RESUMO

Filmes finos de TiCN e FeN foram depositados sobre aço inoxidável superdúplex UNC S32750 por meio da técnica de deposição com gaiola catódica com o objetivo de formar filmes finos de sobre o aço inoxidável superdúplex (AISD) UNS S32750. Para analisar a eficiência da técnica de deposição proposta e analisar o potencial de melhoria que este filme pode oferecer ao aço AISD foi realizado um processo de deposição e um tratamento dúplex simultâneo e feito um comparativo entre esses dois procedimentos. Os tratamentos foram realizados em uma atmosfera de nitrogênio – hidrogênio com 75% H<sub>2</sub>+ 25% N<sub>2</sub>, com e sem isolamento elétrico. As amostras foram caracterizadas por Ensaio de Microdureza Vickers, Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV, Espectroscopia por Energia Dispersiva – EDS, Espectroscopia Raman. Foi verificado um aumento significativo na microdureza das amostras que sofreram tratamento duplex tratada a 400°C, apresentando um aumento de 380% em relação à amostra não tratada. A microdureza das amostras que sofreram deposição não apresentou um grande aumento percentual em relação a amostra não tratada. Foi verificado através do MEV que tanto para processo de deposição quanto para o tratamento dúplex houve um total recobrimento da superfície do AISD. Através da Espectroscopia Raman verificou-se que houve a formação de compostos a base de titânio, exceto para a amostra que sofreu tratamento dúplex à 400 °C. A análise de Espectroscopia por Energia Dispersiva mostrou que não houve a formação de TiCN no processo de deposição e para o tratamento dúplex houve uma grande presença dos elementos formadores de uma camada de compostos (TiN, TiCN, FeN), como C,Ti,N, Cr. Dentre os processos de deposição realizados, o tratamento dúplex foi o qual apresentou os melhores resultados, quando comparados à amostra base e as amostras que sofreram apenas deposição.

**Palavras-chave:** plasma, deposição, filmes finos, tratamento dúplex, UNS S32750

## ABSTRACT

Thin films of TiCN and FeN were deposited on UNS S32750 super duplex stainless steel by means of the cathodic arc deposition technique in order to outcome thin films over UNS S32750 super duplex stainless steel. To analyze the efficiency of the proposed deposition technique and to study the potential of improvement this film can offer to AISD steel, a deposition process and a simultaneous duplex treatment were carried out by comparison purposes. The treatments ran in a nitrogen - hydrogen atmosphere with 75% H<sub>2</sub> + 25% N<sub>2</sub>, in presence or not of electrical insulation. The samples were characterized by Vickers Microhardness Assay, Scanning Electron Microscopy - SEM, Dispersive Energy Spectroscopy - EDS, Raman Spectroscopy. A significant addition in the microhardness of the samples under duplex treatment at 400 °C was observed, increasing 380% over the untreated sample. The microhardness of the samples that were deposited did not performed a large increase in relation to the untreated sample. SEM images demonstrated either deposition process or duplex treatment covered totally AISD surface. Raman spectroscopy revealed the formation of compounds based on titanium, except for duplex treatment specimen at 400 °C. By Dispersive Energy Spectroscopy no formation of TiCN was detected in the deposition process, however the duplex treatment brought out a great presence of the elements forming compound layer (TiN, TiCN, FeN), such as C, Ti, N, Cr. Between both deposition processes performed, the duplex treatment presented the best results when compared with the base sample and the samples which only underwent deposition.

**Keywords:** plasma, deposition, thin films, duplex treatment, UNS S32750

---

## **CAPÍTULO 1**

### **INTRODUÇÃO**

---

## 1 INTRODUÇÃO

Revestimentos utilizando filmes finos têm sido uma excelente alternativa na melhoria das propriedades superficiais de diversos tipos de materiais, principalmente materiais metálicos. Apesar de os revestimentos serem frequentemente caros, por conta do alto consumo energético para produzi-los, eles oferecerem inúmeras propriedades, que muitas das vezes são ajustados para se adequarem a aplicações específicas, assim como ao revestir ferramentas de corte no intuito de melhorar sua resistência ao desgaste (MILLER *et al.*, 2012). Por mais de 30 anos os materiais de revestimento mais populares foram filmes finos rígidos, como o nitreto de titânio (TiN) e o DLC (SIOW *et al.*, 2015). Podemos citar também os compostos à base de titânio, como o próprio TiN citado acima, carbonitreto de titânio (TiCN) e carbeto de titânio (TiC) que são amplamente utilizados como revestimentos protetores em ferramentas de corte carbeto cementadas (KIM *et al.*, 1991) e comumente usados na indústria espacial, implantes, indústria aeronáutica e semicondutores, devido suas características, como alta dureza combinada à uma alta tenacidade, alto módulo de Young (BALLA *et al.*, 2012; SUN *et al.*, 2015), baixo coeficiente de fricção, excelente resistência ao desgaste e à abrasão (CHENG; BROWNE; HECKERMAN, 2010; STAROSVETSKY; GOTMAN, 2001), boa resistência a corrosão, boa condutividade térmica, excelente biocompatibilidade e alta condutividade elétrica (CHUAN *et al.*, 2013; PISCANEC *et al.*, 2004; SIOW *et al.*, 2015).

Atrelado ao processo de deposição podemos encontrar alguns tratamentos que podem otimizar e ampliar a gama de operações que um recobrimento com filme fino pode proporcionar. Dentre eles podemos mencionar o tratamento dúplex, que consiste de uma técnica combinada em que se utiliza um processo de nitretação, principalmente à plasma, seguidos de um processo de deposição para formação de um filme fino sobre a zona de difusão que foi formada pelo processo de nitretação. A combinação desses dois processos produz um composto com um revestimento formado por um filme fino, duro e resistente ao desgaste,

suportado por uma subsuperfície reforçada com nitrogênio espesso (HÖCK *et al.*, 1995; SUN; BELL, 1991; ZLATANOVIC *et al.*, 1994).

Tanto para processos de deposição de filmes finos de TiCN e TiN, quanto em tratamentos dúplex, são passíveis de deposição usando um grande número de métodos que podem ser adaptados a uma aplicação em potencial (BASHIR *et al.*, 2017; HÖCK *et al.*, 1995; MILLER *et al.*, 2012; SUN; BELL, 1991), usualmente essa camada protetora pode ser desenvolvida por técnicas de deposição a vapor químicas ou físicas, geralmente os métodos de deposição química a vapor (CVD) são limitados devido às altas temperaturas envolvidas durante o processamento, pois temperaturas mais altas irão destruir as propriedades do substrato (YANG; YAO; ZHANG, 2010). Entre os métodos de deposição física a vapor (PVD), *sputtering* (pulverização catódica) é um dos mais utilizados, entretanto, neste tipo de deposição é difícil manter os parâmetros de processamento adequados para obter filmes de natureza adequados (ADJAOTTOR *et al.*, 1995). Neste trabalho será utilizado um processo de deposição física a vapor, *sputtering*, aliada a técnica de deposição por plasma em gaiola catódica (DPGC) (ALVES *et al.*, 2006) para um processo de deposição e um tratamento dúplex.

Ao usar a gaiola catódica a amostra fica isolada em um disco de alumina posicionado dentro da gaiola com furos redondos de diâmetro fixo, uniformemente distribuídos, como resultado tem-se o *sputtering* atuando sobre a gaiola, eliminando assim possíveis defeitos típicos durante processos de deposição convencional (DE SOUSA *et al.*, 2015). Diferentemente de outras técnicas de deposição PVD para fazer recobrimentos de TiCN ou TiC (ADJAOTTOR *et al.*, 1995; BEMPORAD *et al.*, 2001; BRAIC *et al.*, 2015; GUEMMAZ *et al.*, 1996; MIAO *et al.*, 2004; MUROTANI *et al.*, 2000; SIOW *et al.*, 2015; YANG; YAO; ZHANG, 2010), a técnica DPGC aplicada nesse trabalho utiliza uma gaiola de titânio e uma tampa de grafita, que serão as fontes de obtenção de Ti e C, respectivamente, para posteriormente se recombinarem com o N, advindo do gás reativo N<sub>2</sub>, afim de formar filmes de TiCN.

Recentemente NISHIMOTO *et al.*, 2013 utilizou-se de um novo procedimento para realização de tratamento dúplex. Ao utilizar a nitretação a plasma de tela ativa (ASPN), mesmo princípio aplicado à gaiola catódica, usando uma dupla tela de titânio para formar simultaneamente revestimento de TiN e uma camada de difusão de nitrogênio na superfície da amostra. Para essa formação simultânea de compostos, não houve isolamento da amostra, que se apresentava 100% polarizada sobre o cátodo, sem o uso da alumina.

O objetivo proposto a ser desenvolvido nesse trabalho é depositar filmes finos de TiCN sobre o aço inoxidável superdúplex (AISD) UNS S32750, a fim de analisar a eficiência da técnica de deposição proposta e analisar o potencial de melhoria que este filme pode oferecer ao aço em questão, além de realizar um tratamento dúplex simultâneo e fazer um comparativo entre esses dois procedimentos.

O AISD é considerado uma liga especial e vem sendo utilizado em uma variedade de aplicações como em atmosferas agressivas que requerem alta resistência a corrosão, como em plataforma de petróleo, atividades offshore, tais como exploração de petróleo, sistema de tubulação, evaporadores, destiladores, tanques de armazenamento, entre outros. Sua alta resistência a corrosão se dá principalmente por conta de sua microestrutura (composta de fases austenita/ferrita) em uma proporção exata, além de elementos de liga, como Cr, Ni, Mo, W, Cu e N (PEREIRA NETO *et al.*, 2016; PINEDO; VARELA; TSCHIPTSCHIN, 2013; TAVARES *et al.*, 2007).

---

## **CAPÍTULO 2**

### **REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

---

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 AÇOS INOXIDÁVEIS

Aços inoxidáveis são uma classe importante de ligas de engenharia, com propriedades mecânicas e químicas compatíveis com uma ampla gama de aplicações. Em instalações médicas, a maioria das ferramentas cirúrgicas, mesas de operações, objetos comuns, como cabos e talheres, eletrodomésticos. Apresentam ampla aplicação nas indústrias química, petroquímica, farmacêutica, alimentícia, de biotecnologia, tanques de armazenamento, ferramentas de corte, além de componentes estruturais nas indústrias aeroespaciais. O seu uso nessas indústrias se deve à sua resistência à corrosão, propriedade determinante em seu desempenho. Na indústria, pode ser usado em (BRUZAUD *et al.*, 2017; CHAN; TJONG, 2014; PINEDO; TSCHIPTSCHIN, 2010).

Para conferir a característica de inoxidável ao “aço inoxidável”, a presença de cromo (Cr), com teores de no mínimo 12% faz-se necessário, o que lhe confere a característica de elevada resistência à corrosão. De acordo com a teoria clássica, o cromo forma uma fina camada de óxido, conseqüente do constante contato com o oxigênio do ar, protege da corrosão a liga ferro-cromo que se encontra por debaixo dessa camada de óxido. Essa resistência à corrosão dos aços inoxidáveis pode também ter outros elementos químicos incorporados, tais como níquel, molibdênio e manganês (MORCALI; EYUBOGLU; AKTAS, 2016).

De modo geral, existem quatro tipos principais de aços inoxidáveis: ferríticos, martensíticos, austeníticos e duplex, que são dependentes da composição química e de processamento.

- Ferríticos: São ligas binárias ferro-cromo, contendo de 12-30% Cr, com estrutura ferrítica (CCC, do tipo ferro- $\alpha$ ). Os aços inoxidáveis ferríticos são relativamente baratos, porque não contêm níquel, ganharam ampla aceitação no setor automotivo sistemas de

exaustão, recipientes e outras aplicações funcionais devido ao baixo custo de fabricação, e resistência a corrosão e oxidação, além de serem usados principalmente como materiais gerais de construção, porém geralmente não são preteridos para aplicações que exigem resistência a desgaste porque eles são mais macios do que outros graus de aço inoxidável (AKSOY; KUZUCU; KORKUT, 1997; MARTÍN *et al.*, 2015).

- **Martensíticos:** São fundamentalmente ligas de Fe-Cr, contendo de 11-18% Cr, com carbono suficiente (0,15 – 1,0%) essa porcentagem de carbono permite a transformação de ferrita em austenita a altas temperaturas e durante o resfriamento isso é transformado em martensita, levando a um liga com maior dureza. Desenvolvem estrutura martensítica ao sofrerem tratamentos térmicos de autenitização, têmpera e depois revenida para alívio de tensões. Têm suas composições ajustadas para otimizar a resistência mecânica e a dureza, a resistência à corrosão desses aços é relativamente baixa se comparada com os tipos ferríticos e austeníticos. São usados em aplicações que exigem boas propriedades de resistência à tração, deformação e fadiga em combinação com corrosão e resistência ao calor (CORRÊA; SCHROETER; MACHADO, 2017; POURANVARI, 2017).
- **Austeníticos:** São ligas ternárias ferro-cromo-níquel, contendo cerca de 16 – 25% Cr e 7 – 20% Ni. São designadas como austeníticas porque a sua estrutura permanece austenítica (CFC, ferro- $\gamma$ ) às temperaturas normais de tratamentos térmicos e com a presença do Ni atuando como agente estabilizador da estrutura CFC. Os aços inoxidáveis austeníticos possuem maior resistência à corrosão, se comparados aos aços ferríticos e martensíticos, são usados em diversos campos, como produtos domésticos, componentes automotivos e diversas aplicações industriais, além de possuírem propriedades especiais de serem não-magnéticos e fáceis de moldar, no entanto, exibem baixa dureza e baixa resistência ao desgaste e seu uso como item estrutural é

limitado(HOSHIYAMA; MIZOBATA; MIYAKE, 2016; NIU *et al.*, 2018; XIONG *et al.*, 2018).

- Dúplex: Aço inoxidável dúplex (AID) possui microestrutura composta de fase ferrita e austenita em frações de fases aproximadamente iguais. Esta combinação proporciona a maioria das propriedades benéficas do aço inoxidável austenítico e do aço inoxidável ferrítico, incluindo excelentes propriedades mecânicas e de corrosão. A maioria dos elementos de liga nos aços inoxidáveis dúplex tem, por objetivo, agirem como elementos estabilizadores. Níquel, carbono e nitrogênio com estabilizadores da austenita e o cromo, molibdênio e silício da ferrita. Esses elementos constituem a composição química dos dúplex, que proporcionam uma excelente resistência à corrosão proporcionada principalmente pelas altas frações de elementos de liga. Devido a essas excelentes propriedades, seu uso em diversas áreas tem aumento (FORGAS JÚNIOR *et al.*, 2016; HOSHIYAMA; MIZOBATA; MIYAKE, 2016; WEBER; UGGOWITZER, 1998). Os AIDs exibem maior tenacidade e melhor soldabilidade que os ferríticos. Em comparação com os tipos austeníticos, os AIDs têm maior resistência à fissuração e à corrosão sob tensão. Assim, eles são amplamente utilizados em várias indústrias químicas, petroquímicas, alimentícias, de energia, transporte, papel e celulose, bem como em refinarias de petróleo(CHAN; TJONG, 2014).

Os aços inoxidáveis dúplex podem ser separados em três grupos(CHAN; TJONG, 2014; SENATORE; FINZETTO; PEREA, 2007):

- a) Aços inoxidáveis dúplex de baixa liga: é a classe mais econômica dos duplex por não possuir molibdênio e menores teores de liga. Exemplo: SAF 2304
- b) Aços inoxidáveis dúplex de média liga: apresentam resistência à corrosão superior aos aços inoxidáveis austeníticos comuns. É a classe mais utilizada dentre os duplex estando entre eles o SAF 2205.

- c) Aços inoxidáveis dúplex de alta liga: também são conhecidos como aços inoxidáveis superduplex, dentre eles o mais comum é o SAF 2507. Apresentam resistência à corrosão similar aos superausteníticos que possuem entre 5 e 6% de molibdênio.

## 2.2 AÇOS INOXIDÁVEIS SUPERDÚPLEX

Os aços inoxidáveis superduplex (AISD) são uma categoria dos inoxidáveis que apresenta fases microestruturais austenítica e ferrítica em proporções aproximadas de 50% de cada, devido à sua composição química e tratamento térmico. Fornecem uma combinação interessante de tenacidade, resistência mecânica e resistência à corrosão, principalmente pelas altas frações de massa de cromo (25–27%) e molibdênio (3–4,5%), bem como pelas frações de massa intermediária de nitrogênio (0,25–0,28%)(CHAN; TJONG, 2014; PEREIRA NETO *et al.*, 2016; SENATORE; FINZETTO; PEREA, 2007).

Os AISD são usados em locais com atmosferas agressivas que exigem alta resistência à corrosão, particularmente adequados para uso em soluções marítimas severas como em plataformas de petróleo, para atividades offshore, como exploração de petróleo, em sistemas de tubulação, em evaporadores, em destiladores e em tanques de armazenamento, entre outros, porém, apesar de sua alta resistência à corrosão, esses aços de aço não são imunes à corrosão localizada, como corrosão, fenda e tribocorrosão(NETO *et al.*, 2014; PEREIRA NETO *et al.*, 2016; SILVA; NOGUEIRA; BASTOS, 2011; TAVARES *et al.*, 2013; ZHANG *et al.*, 2017).

Para os aços inoxidáveis que são considerados duplex, devem apresentar resistência equivalente à corrosão por pite, geralmente conhecida pela sigla PRE ou ainda PREN (do inglês Pitting Resistance Equivalent) superior a 20. Os chamados aços inoxidáveis superduplex além

de reunirem todos os pré-requisitos dos aços duplex, devem possuir um PRE maior que 40. O PRE pode é calculado levando-se em conta a variação porcentual dos elementos, conforme equação 1 (SENATORE; FINZETTO; PEREA, 2007; TAVARES *et al.*, 2007).

$$\text{PRE} = \% \text{Cr} + 3.3 \times \% \text{Mo} + 20 \times \% \text{N} \quad (1)$$

No caso dos aços inoxidáveis dúplex, a corrosão por pite é analisada para as duas fases, nas quais, a que apresente menor resistência à corrosão determinará a capacidade do material (SENATORE; FINZETTO; PEREA, 2007).

### 2.3 FILMES FINOS

Filmes finos também podem ser definidos como uma película fina de material com pequena dimensão sobre o substrato produzido por intensificação, *one-by-one*, e espécies iônicas / moleculares / atômicas da matéria. (JAMEEL, 2015; WASA, 2015).

Tecnologia de filme fino é, simultaneamente, uma das mais antigas artes e uma das mais novas ciências. Envolver filmes finos sobre um metal é datada de eras da antiguidade. Os egípcios parecem ter sido os primeiros praticantes da arte de batimento e douramento com ouro. Muitos exemplos magníficos de estatutários, coroas reais e caixões, casos que sobreviveram intactos atestando o nível de habilidade alcançado, essa técnica é utilizada há mais de quatro milênios utilizando filmes finos com espessura de até 0,3 µm. Nos últimos cem anos, as películas finas passaram a ser mais utilizadas para a fabricação de dispositivos eletrônicos, revestimentos, revestimento rígido de instrumentos e peças decorativas (OHRING, 1992; WASA, 2015)

Em adição, a morfologia, estrutura e características físicas e químicas dos filmes finos podem ser bem diferentes da material base a ser recoberto. Superfície e/ou propriedades do substrato, podem drasticamente influenciar nas características do filme, devido a contaminações superficiais, efeitos de nucleação, mobilidade superficial, reações químicas da

superfície, adsorção de gases, efeitos catalíticos ou inibidores no crescimento do filme, topografia superficial e orientação cristalográfica (SESHAN, 2002).

Para SESHAN a aplicação dos filmes finos podem ser categorizados, genericamente, da seguinte forma:

- Componentes Eletrônicos
- Displays Eletrônicos
- Revestimentos Ópticos
- Filmes Magnéticos para Armazenamento de Dados
- Dispositivos de Armazenamento de Dados Ópticos
- Revestimentos Antiestáticos
- Revestimentos de Superfícies Duras

### **2.3.1 Formação do Filme Fino**

Filmes finos podem ser produzidos por uma enorme variedade de processos, as tecnologias empregadas nos processos de deposição dos filmes podem diferir entre princípios físicos ou químicos e tipos de equipamentos disponíveis comercialmente. No presente momento, o processo de deposição é classificado em dois tipos de sistemas, o sistema de deposição física de vapor (PVD) e de deposição química a vapor (CVD), com a formação do filme a partir da solidificação de um vapor sobre o substrato, ou seja, deposição dos átomos e moléculas desse vapor sobre a amostra. Esse vapor comumente é originado a partir da evaporação térmica, e/ou evaporação do material de origem através de irradiação de espécies energéticas. Para estes casos, o processo é denominado deposição em fase vapor (JAMEEL, 2015; SESHAN, 2002; WASA, 2015).

### 2.3.2 Crescimento dos Filmes

No processo de deposição de filmes tem-se apontado três modos básicos de crescimento: camada por camada (ou Frank-Van der Merwe), por ilhas (ou Volmer-Weber) e Stranski – Krastanov (BUNSHAH, 1994; ELOFSSON, 2016), os quais são representados na Figura 1.

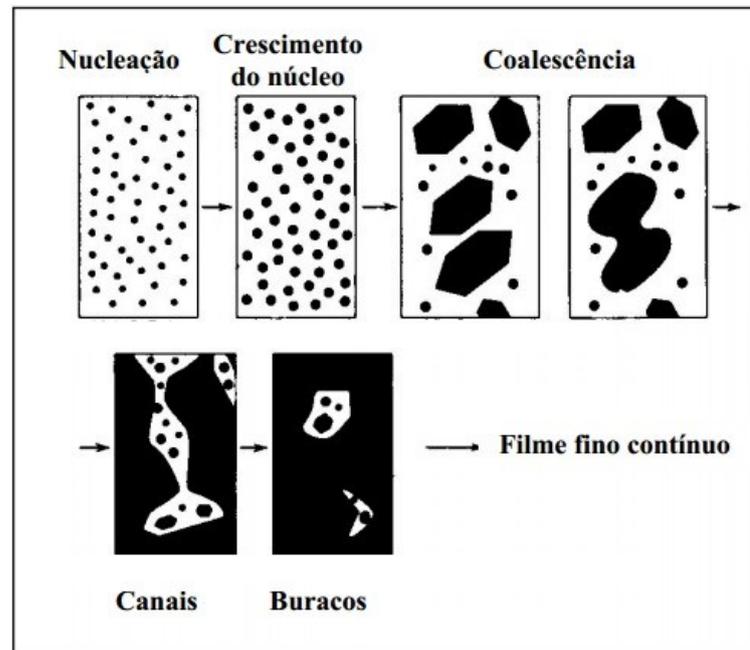
**Figura 1** - Ilustração esquemática de diferentes modos de crescimento dependendo da relação entre energias superficiais. (a) Camada por camada (Frank van der Merwe), (b) Ilhas (Volmer-Weber) e (c) Camada mais ilha (Stranski-Krastanov).



Fonte: (ELOFSSON, 2016)

Nos primeiros momentos de formação do filme, um número suficientemente grande de átomos ou moléculas se fixa de modo permanente sobre o substrato. Esta etapa denominada nucleação, a partir da qual geralmente se segue uma série de fenômenos de pós – nucleação que também influenciam as características do filme em formação. A figura 2 mostra as etapas sequenciais durante a formação e crescimento dos filmes.

**Figura 2** - Ilustração esquemática mostrando a sequência de passos durante a nucleação e os primeiros estágios do crescimento do filme.



Fonte: Adaptado (BUNSHAH, 1994)

O crescimento bidimensional (2-D) camada por camada, ou Frank van der Merwe, ocorre quando a ligação entre os átomos do filme é igual ou menor que aquela entre os átomos do filme e o substrato. Durante o crescimento em ilha tridimensional (3-D) ou Volmer-Weber, pequenos aglomerados são nucleados diretamente na superfície do substrato. Os aglomerados crescem então em ilhas que, por sua vez, se aglutinam a partir de um filme contínuo. Este tipo de crescimento ocorre quando os átomos do filme estão mais fortemente ligados uns aos outros do que ao substrato, como é frequentemente o caso de filmes metálicos em isoladores ou substratos contaminados. O terceiro modo de crescimento, muitas vezes referido como Stranski-Krastanov, é uma combinação dos dois primeiros. Neste caso, após formar primeiro uma ou mais monocamadas, o crescimento adicional da camada torna-se desfavorável e as ilhas 3-D formam-se (BUNSHAH, 1994).

## 2.4 TÉCNICAS DE DEPOSIÇÃO

Historicamente, a maioria dos materiais metálicos sólidos e alguns materiais cerâmicos foram produzidos pela tecnologia de fusão / solidificação. Desde o advento das tecnologias de deposição (ou seja, produção de materiais sólidos a partir do vapor), a diversidade de materiais que podem ser produzidos mais do que duplicou porque as propriedades dos materiais sólidos produzidos a partir da fase de vapor podem ser variadas em uma faixa muito mais ampla o mesmo material produzido a partir da fase líquida (BUNSHAH, 1994).

Neste tópico discutiremos algumas técnicas de deposição mais usuais, abordaremos com mais ênfase os processos PVD, CVD; especificamente por serem processos que podem ser assistidos por plasma.

Deposição de física a vapor (PVD) e deposição química a vapor (CVD) são os métodos mais comuns para transferir material, átomo por átomo, de uma ou mais fontes para a superfície de crescimento de um filme, que está sendo depositado sobre o substrato. A deposição a vapor descreve qualquer processo no qual um sólido imerso em um vapor se torna maior em massa devido à transferência de material do vapor para a superfície sólida. A deposição é normalmente realizada em uma câmara de vácuo para permitir o controle da composição do vapor. Se o vapor for criado por meios físicos sem reação química, o processo é classificado como PVD; se o material depositado for o produto de uma reação química, o processo é classificado como CVD. Muitas variações destes métodos básicos de deposição de vapor foram desenvolvidas em esforços para equilibrar vantagens e desvantagens oriundas do processo de deposição (FREUND; SURESH, 2003).

Além das técnicas mais usuais, PVD e CVD, é possível evidenciar as técnicas mais importantes para a deposição de filmes finos, categorizados na Tabela 1.

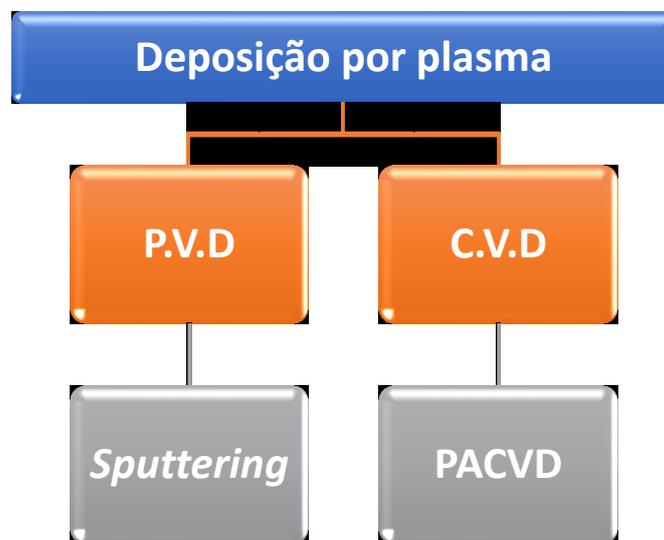
**Tabela 1** - Classificação de técnicas de deposição de filmes finos

MÉTODOS EVAPORATIVOS	
• Evaporação a Vácuo	
Evaporação Convencional a Vácuo	Epitaxia de feixe molecular (MBE)
Evaporação de feixe de elétrons	Evaporação reativa
PROCESSOS DE DESCARGA LUMINESCENTE	
• <i>Sputtering</i>	• Processos Plasma
<i>Sputtering</i> Diodo	CVD reforçada por plasma
<i>Sputtering</i> reativo	Oxidação do plasma
Polarização catódica (revestimento ionizado)	Anodização do plasma
<i>Sputtering</i> Magnetron	Polimerização de plasma
Deposição de feixe de íons	Nitretação por plasma
Depósito de pulverização por feixe de íons	Redução de plasma
Revestimento iônico reativo	Microondas ECR plasma CVD
Deposição de feixe de aglomerado (CBD)	Deposição de arco catódico
PROCESSOS QUÍMICOS DE FASE GÁS	
• Deposição Química de Vapor (CVD)	• Processos de Formação Térmica
Epitaxia CVD	Oxidação térmica
DCV de pressão atmosférica (APCVD)	Nitretação térmica
CVD de baixa pressão (LPCVD)	Polimerização térmica
Metalorgânico CVD (MOCVD)	Implantação iônica
CVD com foto aprimorada (PHCVD)	
CVD induzido por laser (PCVD)	
CVD reforçada por elétrons	
TÉCNICAS QUÍMICAS DE FASE LÍQUIDA	
• Eletro Processos	• Técnicas Mecânicas
Galvanoplastia	Pirólise Spray
Chapeamento eletrolítico	Técnicas de pulverização
Anodização eletrolítica	Técnicas de spin-on
Chapeamento de redução química	Epitaxia em fase líquida
Revestimento químico de deslocamento	
Deposição eletroforética	

Fonte: (SESHAN, 2002, p. 15)

Dentre as técnicas listadas acima, podemos generalizar alguns processos, subdividindo-os entre processos físicos ou químicos e que podem ser assistidos à plasmas, assim como é mostrado na Figura 3, que ilustra uma divisão, genérica, de deposições física e química. Para processos de deposição, o plasma de descarga luminescente é um gás de baixa pressão que é parcialmente ionizado e contém números aproximadamente iguais de partículas positivas e negativas como meio de interação entre partículas. Uma das razões pelas quais os plasmas de descarga de baixa pressão assumem um papel cada vez maior no processamento de materiais é produção de espécies excitadas, que interagem com superfícies e filmes em crescimento (SESHAN, 2002).

**Figura 3** - Processos de deposição por plasma.



Fonte: Acervo pessoal

#### **2.4.1 Deposição Física a Vapor – PVD**

A deposição física de vapor é uma técnica em que processos físicos, como evaporação, sublimação ou impacto iônico em um alvo, facilitam a transferência de átomos de

uma fonte sólida ou morna para um substrato. Evaporação e *sputtering* são os dois métodos de PVD mais utilizados para depositar filmes, ambos os métodos, apesar de apresentarem diferentes princípios, em certas configurações se mostram praticamente iguais(FREUND; SURESH, 2003, p. 7; O.PIERSON, 1999, p. 490; OHRING, 1992, p. 79).

O princípio da evaporação é relativamente simples. O material de revestimento (conhecido como fonte) é aquecido a baixa pressão ( $<10^{-3}$  Pa) acima do seu ponto de ebulição, enviando átomos ou moléculas através de uma distribuição de trajetórias em linha reta para o substrato, onde estes se condensam para formar um filme fino, porém em alguns casos, a taxa de deposição pode ser aumentada pela ação de um plasma em um processo conhecido como evaporação reativa ativada. Enquanto que para o *Sputtering* uma fonte (ou alvo) é colocada em alto vácuo e bombardeada com íons gasosos (geralmente argônio ou hidrogênio) que foram acelerados por uma alta tensão, produzindo uma descarga incandescente ou plasma. Os átomos do alvo são fisicamente ejetados pela transferência de momento e se movem através da câmara de vácuo para serem depositados no substrato. Ao contrário de CVD ou evaporação, o processo não é ativado termicamente(O.PIERSON, 1999, p. 491–493; SESHAN, 2002, p. 491).

De acordo com OHRING, deposição física a vapor (PVD), termo que inclui tanto a evaporação e *Sputtering* (pulverização), e deposição química a vapor (CVD), juntamente com todos os os seus processos variante e híbridos, são métodos básicos de deposição de filmes. Alguns fatores que distinguem PVD da deposição CVD são:

- Dependência de fontes solidas ou fundidas
- Mecanismos físicos (evaporação ou *sputtering*) pelos quais os átomos da fonte entram na fase gasosa.

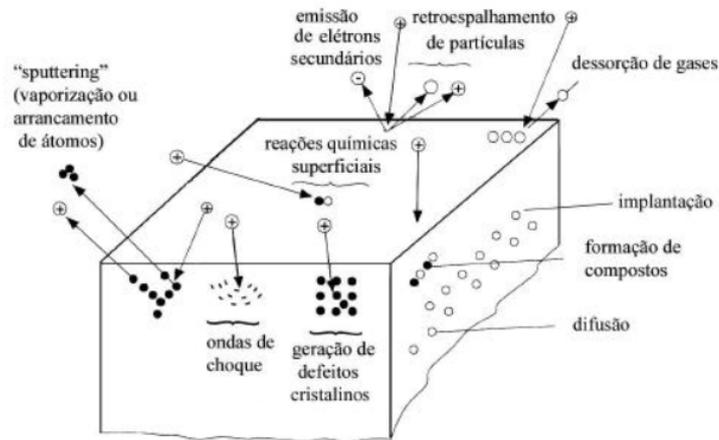
- Ambiente de pressão reduzida através do qual as espécies gasosas são transportadas.
- Ausência de reações químicas na fase gasosa e na superfície do substrato.

Uma importante tendência recente é a tendência dos dois processos, CVD e PVD, se fundirem. A CVD, por exemplo, agora faz uso extensivo de plasma (um fenômeno físico) e, inversamente, a evaporação reativa e a pulverização reativa ocorrem em um ambiente químico. Os reatores CVD e PVD são agora combinados em uma única peça de equipamento em novas operações de processamento(OHRING, 1992).

#### **2.4.2 *Sputtering***

*Sputtering* é mais básico e conhecido processo PVD que consiste na ejeção de átomos de superfície de uma superfície de eletrodo por transferência de momento de íons bombardeando para átomos de superfície. A partir dessa definição, a pulverização catódica é claramente um processo de decapagem e é, de fato, usada como tal para limpeza de superfícies e delineamento de padrões. Como o *sputtering* produz um vapor de material de eletrodo, deposição por pulverização catódica tornou-se um nome genérico para vários processos(SESHAN, 2002, p. 17). Na Figura 4 pode-se ver os processos de interações envolvido *sputtering*.

**Figura 4** - Principais interações plasma–superfície do catodo durante bombardeio iônico



Fonte: (FRANCO JÚNIOR, 2003)

#### 2.4.2.1 Técnicas de *Sputtering*

- ***Sputtering* reativo:** No *sputtering* reativo, filme finos de compostos são depositados em substratos por *sputtering* em alvos metálicos na presença de um gás reativo, como nitrogênio, misturado ao gás inerte de trabalho, geralmente argônio ou hidrogênio. A técnica de *sputtering* não possui limite quanto ao material a ser usado, entretanto, taxas de deposição muito baixas são características da técnica (O.PIERSON, 1999, p. 494; SESHAN, 2002, p. 17)
- ***Magnetron sputtering:*** Uma alternativa encontrada para aumentar a taxa de deposição é o *magnetron sputtering*. Ele consiste em fixar ímãs nas proximidades do alvo para aprisionar os elétrons. Devido ao aprisionamento desses elétrons na região próxima ao alvo, o plasma também ficará restrito à mesma. É um dos métodos de *sputtering* mais utilizados na atualidade devido a vários fatores, como: aumentar a densidade do plasma, evitar que os elétrons causem a neutralização dos íons incidentes, produzir íons através do impacto dos elétrons com os átomos neutros perto do alvo e permitir que se opere o equipamento em tensões menores e mais seguras e em pressões mais baixas (O.PIERSON, 1999, p. 494; SESHAN, 2002, p. 18)

- ***Sputtering diodo***: É o mais simples, mas requer um alvo eletricamente condutor; tem baixa eficiência energética e o bombardeamento de elétrons pode causar danos significativos no substrato(O.PIERSON, 1999, p. 494; SESHAN, 2002, p. 17).
- ***Sputtering por radiofrequência (RF)***: Usando frequências acima de 50 kHz, pode gerar interferências em isolantes, mas o processo tem baixas taxas de deposição(O.PIERSON, 1999, p. 494; SESHAN, 2002, p. 17).

### 2.4.3 Deposição Química a Vapor – CVD

Deposição de vapor químico (CVD) é um processo versátil adequado para a fabricação de revestimentos, pós, fibras e componentes monolíticos. Com CVD, é possível produzir a maioria dos metais, muitos elementos não metálicos, como carbono e silício, bem como um grande número de compostos, incluindo carbonetos, nitretos, óxidos, intermetálicos e muitos outros. Essa tecnologia é agora um fator essencial na fabricação de semicondutores e outros componentes eletrônicos, no revestimento de ferramentas, rolamentos e outras peças resistentes ao desgaste e em muitas aplicações óticas, optoeletrônicas e de corrosão(O.PIERSON, 1999, p. 26).

Em muitos aspectos, a CVD compete diretamente com os processos de PVD, mas também é usada em conjunto com eles e muitos dos processos mais recentes são, na verdade, combinações dos dois sistemas, como CVD assistido por plasma ou *sputtering*(O.PIERSON, 1999, p. 492; OHRING, 1992, p. 80).

A CVD tem várias vantagens importantes que tornam o processo preferido em muitos casos. Estes podem ser resumidos da seguinte forma(O.PIERSON, 1999, p. 27–28):

- **Vantagens:**

- Não se restringe a uma deposição na linha de visada, que é uma característica geral de pulverização, evaporação e outros processos de PVD. Como tal, a CVD tem alto poder de lançamento, atingindo regiões profundas, furos e outras configurações tridimensionais difíceis geralmente podem ser revestidas com relativa facilidade.

- A taxa de deposição é alta e revestimentos espessos podem ser prontamente obtidos (em alguns casos, centímetros de espessura) e o processo é geralmente competitivo e, em alguns casos, mais econômico do que os processos de PVD.

- O equipamento CVD normalmente não requer vácuo muito alto e geralmente pode ser adaptado para muitas variações de processo. Sua flexibilidade é tal que permite muitas mudanças na composição durante a deposição e a codeposição de elementos ou compostos é prontamente alcançada.

- **Desvantagens:**

- Tem várias desvantagens, sendo uma das principais que é mais versátil a temperaturas de 600 ° C e acima; muitos substratos não são termicamente estáveis a estas temperaturas. Entretanto, o desenvolvimento de CVD a plasma compensa parcialmente esse problema. Outra desvantagem é a exigência de ter precursores químicos (os materiais iniciais) com alta pressão de vapor que são muitas vezes perigosos e às vezes extremamente tóxicos. Os subprodutos das reações CVD também são tóxicos e corrosivos e devem ser neutralizados, o que pode ser uma operação dispendiosa.

#### 2.4.3.1 PACVD

Uma vez que o plasma auxilia ou aumenta a reação de deposição de vapor químico, o processo é geralmente denotado como PACVD ou PECVD. As possibilidades de produção de

filmes de diversos materiais e de adequação de suas propriedades por meio da manipulação criteriosa de gases ou vapores reagentes e parâmetros de descarga incandescente são muito extensas. Os processos de deposição por plasma são amplamente utilizados para produzir películas a temperaturas de substrato mais baixas e de uma forma mais eficiente em termos de energia do que as que podem ser produzidas por outras técnicas. Por exemplo, eles são amplamente usados para formar filmes de passivação secundária de nitreto de silício de plasma em dispositivos semicondutores, e para depositar camadas de silício amorfo hidrogenadas para células solares de película fina (SESHAN, 2002, p. 19).

#### **2.4.4 Plasma em Gaiola Catódica (*Sputtering* em Gaiola Catódica)**

A gaiola catódica foi uma técnica desenvolvida como uma adaptação dos processos convencionais de nitretação (DCPN) e do processo de nitretação por plasma em tela ativa (ASPN). Essa técnica surgiu para minimizar as limitações ou defeitos oriundos da nitretação convencional como efeito de borda, abertura de arcos e efeito de cátodo oco em amostras com geometria complexa, além de um melhor controle da temperatura na câmara, pois a técnica convencional é efetiva apenas em peças com geometria simples e/ou em pequenas quantidades, além de apresentar vantagens em comparação com os processos convencionais de nitretação/deposição, por exemplo, a não emissão de poluentes, economia de energia e menor tempo de tratamento (ALVES *et al.*, 2006; DE SOUSA *et al.*, 2015; RAOUFI *et al.*, 2012; YAZDANI *et al.*, 2011).

A gaiola catódica consiste em uma chapa cilíndrica com furos e uma tampa circular também com furos similares. Nessa configuração a gaiola funciona como cátodo na qual é aplicada uma diferença de potencial em relação às paredes da câmara. As amostras são

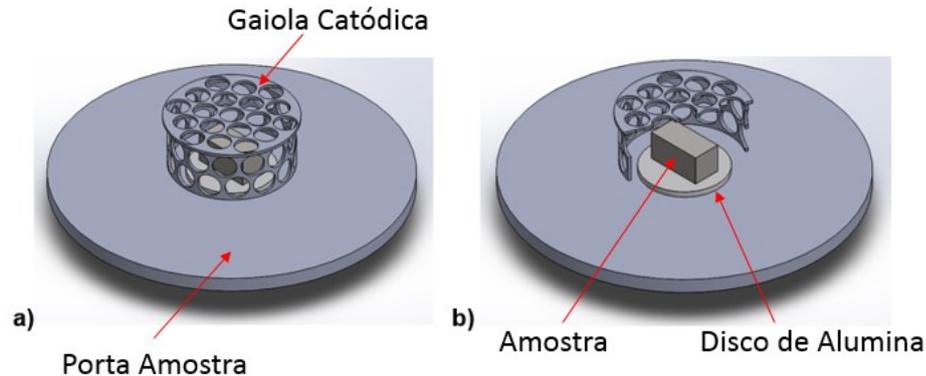
colocadas em um substrato isolante, permanecendo em um potencial flutuante e, em seguida, tratadas em uma pós-descarga, não estando, portanto, submetidas à interação direta com as partículas do plasma. Neste processo, o efeito de borda é completamente eliminado, uma vez que o plasma é formado na gaiola e não diretamente nas amostras, o plasma que é formado sobre a gaiola gera um efeito de multi – cátodos cilíndricos indicando que o *sputtering* dos átomos se dá sobre a gaiola, que pode ser observado na Figura 5. A radiação da gaiola aquecida fornece o calor necessário à temperatura para o tratamento (DE SOUSA *et al.*, 2015; NAEEM *et al.*, 2016, 2017a, 2017b; NISHIMOTO *et al.*, 2013; TAYLOR *et al.*, 2010). A Figura 6 ilustra uma visão da gaiola catódica e da amostra, isolada, sobre o porta-amostra.

**Figura 5** - Aspecto visual da formação do plasma na superfície da gaiola gerando efeito de multi-cátodos cilíndricos nos furos da gaiola e tampa.



Fonte: Aatoria própria (2018)

**Figura 6** - Ilustração a) disposição da gaiola catódica no porta-amostra e b) amostra isolada no interior da gaiola



Fonte: ARAÚJO, 2006

## 2.5 TRATAMENTO DÚPLEX

Uma técnica de engenharia de superfície de plasma de tipo duplex, isto é, uma combinação de nitretação à plasma e processos PVD/CVD de revestimentos cerâmicos, foi recentemente desenvolvida numa tentativa de melhorar ainda mais a superfície tribológica. Tem importantes aplicações em materiais, principalmente aços, que, além de uma alta resistência ao desgaste, é necessária resistência à carga específica (pressão) e à fadiga dos componentes funcionais. A combinação desses dois processos produz um composto com um revestimento formado por um filme fino, duro e resistente ao desgaste, suportado por uma subsuperfície reforçada com nitrogênio espesso. Filmes finos, como TiN, TiC e TiCN, podem ser usados com sucesso em ferramentas de corte, em particular para reduzir o desgaste, com a possibilidade de se obter ferramentas com maior tempo de vida e um tratamento reprodutível (HÖCK *et al.*, 1995; SUN; BELL, 1991; ZLATANOVIC *et al.*, 1994).

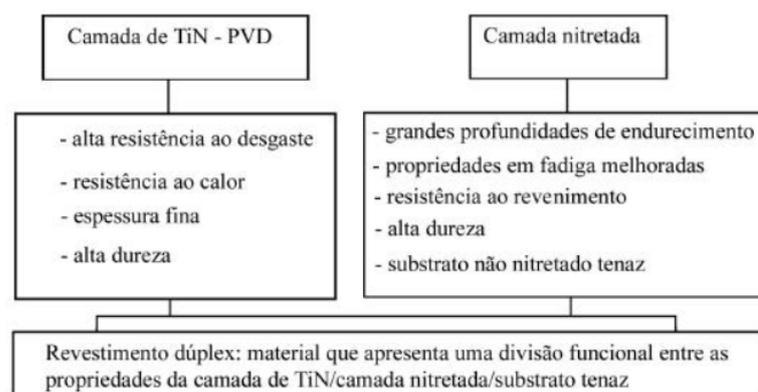
Durante o processo de nitretação a plasma, a reação de nitretação não ocorre apenas na superfície, mas também na subsuperfície, devido à difusão de átomos de nitrogênio da superfície em direção ao núcleo. Como resultado, uma fina camada de nitreto de ferro é produzida na superfície juntamente com uma zona de difusão relativamente espessa e de alta

dureza na subsuperfície de um substrato de aço, o que reduz gradualmente a dureza e concentração de nitrogênio em direção ao núcleo. Isso não apenas aumenta a resistência à fadiga e a resistência ao desgaste, mas também aumenta a capacidade de suporte de carga do componente.(SUN; BELL, 1991).

Durante o processo de deposição PAPVD (Plasma Assisted Physical Vapor Deposition), a reação entre átomos de nitrogênio e metal, por exemplo, titânio, ocorre apenas na superfície ou próximo dela, resultando em um revestimento fino na superfície com uma interface de revestimento-substrato abrupta. Obviamente, as propriedades notáveis dos revestimentos finos são empregadas somente quando a integridade entre o revestimento e o substrato é mantida durante o serviço. Isso requer que o substrato seja suficientemente forte para suportar o revestimento(SUN; BELL, 1991).

A combinação do tratamento termoquímico de nitretação com a deposição de TiN-PVD permite obter duas camadas que têm diferentes funções para aplicações onde a ferramenta pode ser submetida a diferentes tipos de solicitação (FRANCO JÚNIOR, 2003). Na Figura 7 é mostrado um esquema das principais propriedades que podem ser obtidas através da combinação dos dois tratamentos superficiais.

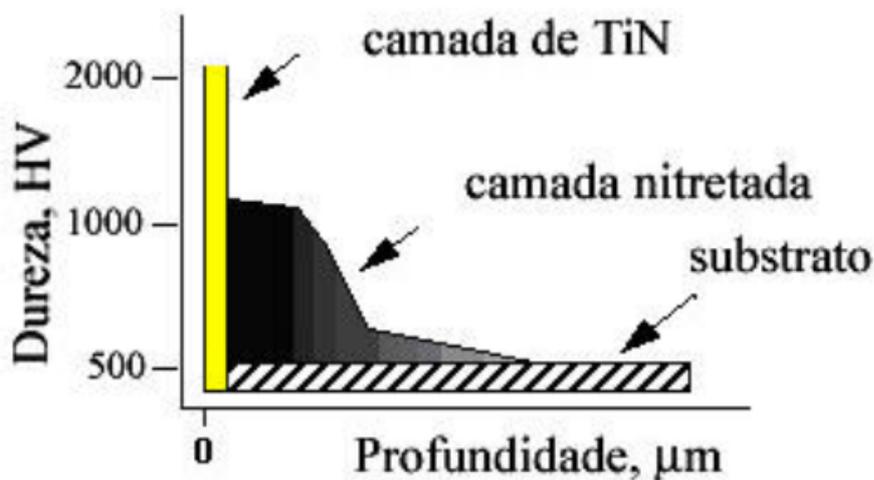
**Figura 7** - Propriedades funcionais de revestimentos dúplex obtidos por nitretação à plasma e PVD-TiN



Fonte: (HÖCK *et al.*, 1995)

Com a nitretação à plasma do substrato produz-se um perfil gradual de dureza, minimizando os efeitos prejudiciais, como a baixa adesão, desta grande diferença de dureza entre o filme e o substrato. A camada nitretada, que possui dureza intermediária entre o filme e o substrato não nitretado, atua como uma “almofada dura”, o que melhora a aderência do revestimento na ferramenta (FRANCO JÚNIOR, 2003; SUN; BLOYCE; BELL, 1995). Um esquema de endurecimento do substrato em um processo dúplex observado na Figura 8.

**Figura 8** - Representação esquemática do endurecimento do substrato por nitretação a plasma para aumentar a sua capacidade de suportar carregamento e, com isso, a aderência da camada de TiN-PVD.



Fonte: (FRANCO JÚNIOR, 2003)

### 2.5.1 Tratamento Dúplex utilizando Gaiola Catódica

Em comparação com os processos convencionais de nitretação, como nitretação a gás e nitretação por banho de sal, o processo de nitretação por plasma por descarga incandescente oferece as seguintes vantagens: sem poluição, alto potencial de nitrogênio, tempo de tratamento curto, ambiente limpo e baixo consumo de energia. Porém mesmo frente a essa gama de vantagens, a nitretação à plasma convencional ainda oferece algumas desvantagens

como efeito de borda e efeito em cátodo oco, ocorre devido a distorções do campo elétrico ao redor dos cantos e bordas dos componentes, embora os componentes estejam bem aquecidos. Isso resulta em não uniformidade em propriedades como a dureza e a espessura da camada superficial (ALVES *et al.*, 2006; NISHIMOTO *et al.*, 2013).

Neste trabalho, para eliminar totalmente esse efeito de borda utilizou-se de nitretação a plasma em gaiola catódica, derivada da nitretação a plasma de tela ativa (ASPN). Nesse processo, a amostra foi envolvida em uma gaiola, na qual o potencial catódico foi aplicado. Neste processo, o efeito de borda foi completamente eliminado, uma vez que o plasma foi formado na gaiola e não diretamente nas amostras (ALVES *et al.*, 2006).

BASHIR *et al.*, 2017 investigou o efeito do processo de tratamento duplex e sua ordem nas propriedades de superfície do alumínio, em que realizou previamente um processo de nitretação a plasma com gaiola catódica seguido de um processo PVD. Verificou-se que uma excelente dureza superficial, uma taxa de desgaste notavelmente baixa, altamente adesiva e boa qualidade de filme foram alcançados pelo revestimento de TiN seguido por tratamento com CCPN.

NAEEM *et al.*, 2017 em seu estudo relatou a dureza superficial melhorada do AISI-304 aço por nitretação duplex, utilizando gaiolas de alumínio e aço austenítico. Os resultados mostram que a nitretação pós-gaiola de alumínio atingiu excelente qualidade de filme, uma maior dureza superficial com nitreto de alumínio como fase principal. Além de mostrar que o sistema de nitretação por plasma de gaiola catódica (CCPN) pode ser efetivamente usado para tratamento duplex, utilizando gaiolas de vários materiais.

Enquanto NISHIMOTO *et al.*, 2013 nitretou o aço SAC M645 por ASPN usando uma dupla tela de titânio para formar simultaneamente revestimento de TiN e uma camada de difusão de nitrogênio na superfície da amostra. Em uma de suas configurações de trabalho não

ouve isolamento da amostra, que se apresentava 100% polarizada sobre o cátodo, resultando na alta dureza e resistência superior ao desgaste da amostra do SAC M645.

---

## **CAPÍTULO 3**

### **MATERIAIS E MÉTODOS**

---

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 MATERIAIS

O material de estudo utilizado foi o aço inoxidável superdúplex (AISD) UNS S32750, também conhecidas como ASTM 2507, DIN 1.4410, que sofreram um processo de laminação a frio, com composição química nominal indicada na Tabela 2, fornecida pela fabricante finlandesa Outokumpu, sendo comercializada pela empresa Megaligas, especializada na comercialização de aços especiais e ligas de níquel.

Para confeccionar o conjunto gaiola/tampa utilizada na deposição foi utilizado um tubo de titânio puro para as paredes laterais da gaiola e um disco de grafita para a tampa do conjunto.

**Tabela 2** - Composição química nominal do aço UNS S32750 (% massa).

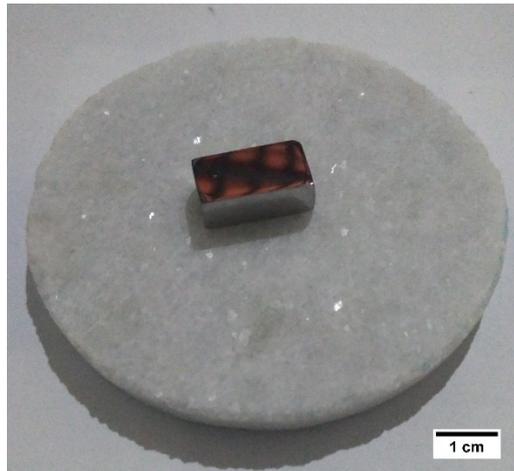
Elemento	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	N	Fe
% Massa	0,014	0,39	0,76	0,022	0,001	24,97	7,05	3,77	0,38	0,3	Balanço

Fonte: Outokumpu, 2018

As amostras de AISD utilizada para depositar filmes de TiCN e TiC, foram conformadas por laminação a frio, com uma dureza ao final do processo, fornecida pela fabricante, de 277 HV. Quando verificada, utilizando microdurômetro, apresentou dureza média de 306 HV. Elas foram obtidas em formato de chapa, posteriormente cortadas utilizando uma máquina de policorte a frio a fim de preservar os constituintes microestruturais da amostra.

A dimensão das amostras a serem tratadas foram de aproximadamente 10mm x 20mm x 10mm, como mostrado na Figura 9.

**Figura 9** - Amostra preparada de aço UNS S32750



Fonte: Autoria própria (2018)

### 3.2 PREPARAÇÃO METALGRÁFICA DAS AMOSTRAS

As amostras foram lixadas e polidas no Laboratório de Metalografia e Cerâmica do IFPI com a finalidade de remover todas as imperfeições advindas dos processos anteriores de corte, foram utilizadas lixas d'água abrasivas com granulometria variando de 80, 100, 150, 220, 360, 600, 1200 mesh para retirada das imperfeições. Logo em seguida elas foram polidas em disco de feltro com pasta de diamante (6 $\mu$ m) e lubrificante para materiais ferrosos. Após o polimento as amostras foram lavadas com sabão líquido, depois álcool, secadas (secador doméstico) e, por fim, armazenadas com uma proteção de vaselina líquida afim de evitar a oxidação do substrato.

### 3.2.1 Obtenção da gaiola catódica

Uma gaiola de titânio foi confeccionada para ser utilizada como alvo de bombardeio e fonte de obtenção de Ti. A gaiola possui 50 mm de diâmetro interno, 24 mm de altura e 8 mm de diâmetro dos furos laterais. Adicionalmente temos uma tampa de grafita, fonte de obtenção de C, com 51 mm de diâmetro com furos de 9 mm dispostos uniformemente em sua superfície.

As amostras são alocadas dentro do conjunto gaiola/tampa e estão dispostas sobre uma disco isolante de alumina de diâmetro 43 mm, posicionada no centro da gaiola. A Figura 10 mostra a disposição da amostra sobre a alumina e do conjunto gaiola/alumina/amostra.

**Figura 10** - Disposição da amostra de aço UNS S32750 sobre alumina e dentro da gaiola para tratamento.



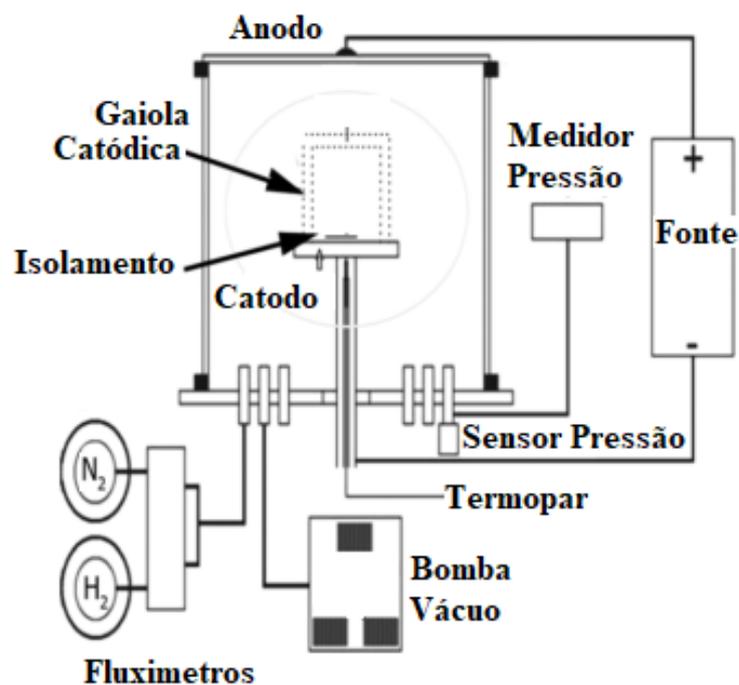
Fonte: Aatoria própria (2018)

### 3.2.2 Sistema de deposição por plasma

O equipamento utilizado para deposição foi o reator de plasma no domínio do Laboratório de Plasma (LABPLASMA) do Departamento de Industria e Produção Cultural do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí – IFPI, campus Teresina-Central.

O reator é constituído de vários dispositivos dispostos de formas independentes, com quatro destes tendo uma maior importância; são eles o sistema de vácuo, fonte de tensão, controle de gases e reator onde será confinado o plasma. A Figura 11 mostra um esquema de como é a disposição dos equipamentos.

**Figura 11** - Esquema do sistema utilizado para deposição por plasma em gaiola catódica.

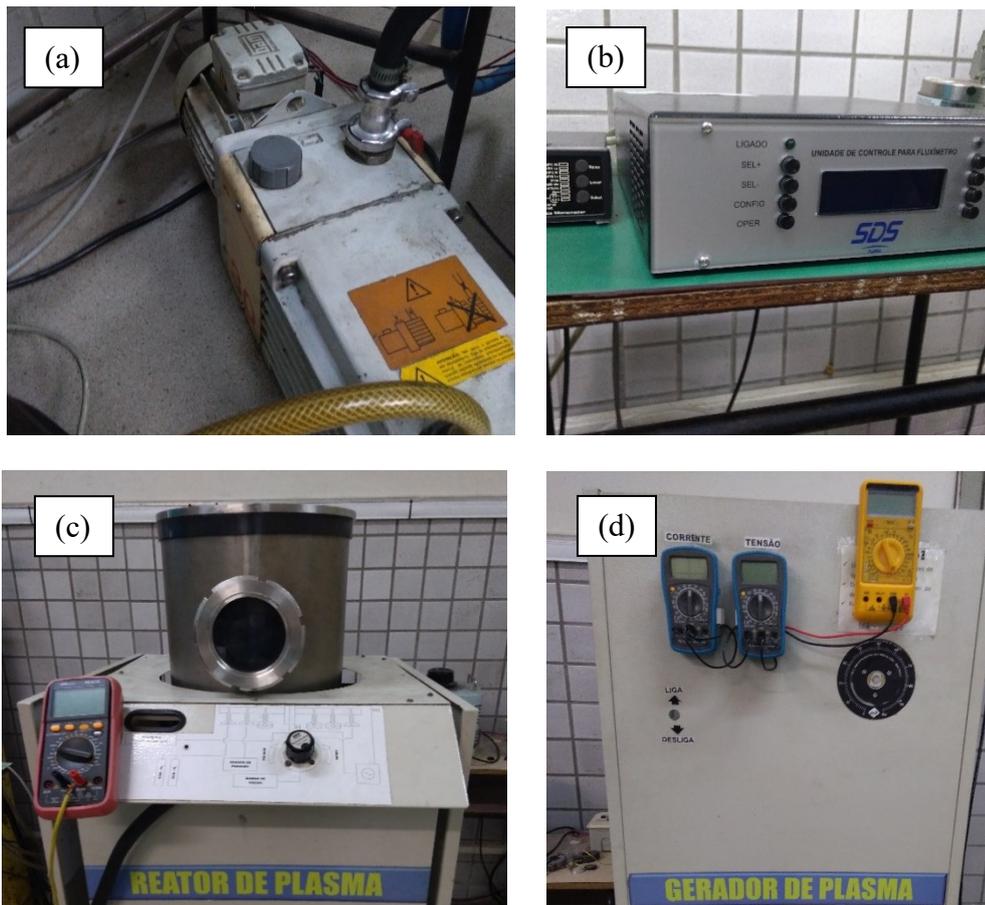


Fonte: Adaptado de (DE SOUSA *et al.*, 2015)

O sistema utilizado para deposição tem como principais componentes uma fonte de tensão contínua, com voltagem máxima de 1500V e uma corrente capaz de fornecer energia necessária para que a peça possa ser aquecida a valores acima de 500 °C, A tensão e a temperatura do tratamento são ajustadas e medidas, respectivamente, através de regulador de tensão JNG TDGC2 – 5kVA e através de um termopar do tipo k (cromel-alumel), em contato com porta – amostra, e conectado a um multímetro digital com sensor de temperatura.

A câmara de vácuo (reator) tem 300 mm de diâmetro e 300 mm de altura, confeccionada em aço inoxidável austenítico. Acoplado ao reator tem-se uma mangueira de alta pressão, interligada a bomba de sucção por uma válvula do tipos abre-fecha, regulando o fluxo de ar aspirado para a bomba. Esse sistema a vácuo possui uma bomba da fabricante Edwards, modelo E2M30, com uma capacidade de produção de vácuo de até 0,2 mbar, além de um sistema de controle e monitoramento dos gases do fabricante SDS Plasma que possui um controle do fluxo de gases até 100 sccm. A Figura 12 mostra a imagem dos componentes principais acima mencionados.

**Figura 12** - Componentes principais do sistema de deposição por plasma, (a) bomba de vácuo, (b) controle e monitoramento dos gases (c) câmara de vácuo (reator de plasma) (d) fonte de tensão contínua.



Fonte: Autoria própria (2018)

### 3.3 DEPOSIÇÃO UTILIZANDO GAIOLA CATÓDICA

Após preparação metalográfica feita nas amostras, dá-se início à uma limpeza química antes de serem submetidas a tratamento. Primeiramente, faz-se uma limpeza ultrassônica em aparelho SONI-TECH, modelo Soni-top 403, 40 kHz e 100 W, com a amostra imersa em acetona durante 10 min. Posteriormente, a amostra é seca e depois disposta no reator de plasma.

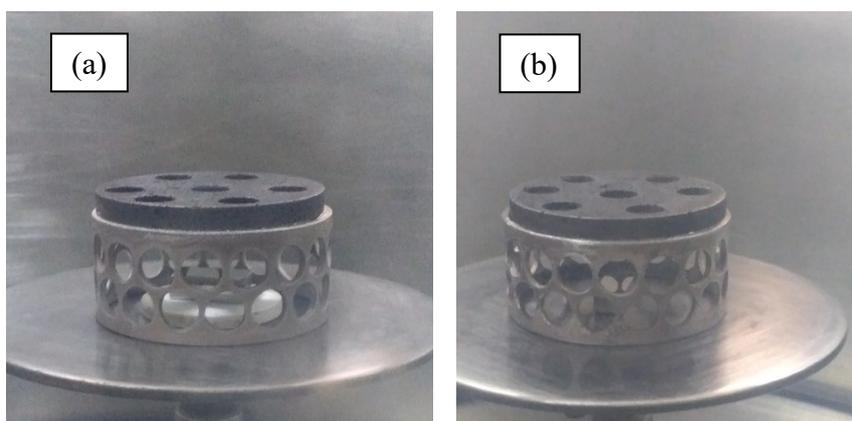
Após a limpeza da amostra dá-se início a limpeza da gaiola de Ti. Primeiro é feito lixamento com uma lixa d'água de 200 mesh afim de retirar a maior quantidade de resíduos provenientes de tratamentos anteriores. A gaiola é lavada em sabão depois imersa em um recipiente plástico com uma solução ácida de 425 ml água destilada + 50 ml HNO<sub>3</sub> (+ 25 ml HF), sendo levado para o aparelho de ultrassom por 10 min para que seja feita uma limpeza total dos resíduos. Ao final, a gaiola é lavada em álcool para cessar o ataque da solução e imersa em solução de acetona por alguns segundos. Por fim, a gaiola é secada utilizando o mesmo secador do preparo da amostra. Terminada a fase de limpeza a amostra é disposta dentro do reator sobre o porta-amostra.

#### 3.3.1 Parâmetros de Tratamento

Neste trabalho foram utilizadas duas variáveis, isolamento elétrico e temperatura, divididos nas condições I e II, com e sem isolamento, respectivamente, com o uso da gaiola catódica em ambas as condições. Para a condição I, as amostras foram colocadas em um potencial flutuante sobre um material isolante (alumina), afim de realizar um processo de deposição para formação do filme de TiCN com o *sputtering* atuando apenas sobre a gaiola. Para a condição II, as amostras não isoladas foram colocadas sobre o porta – amostras, mas sem material isolante e, portanto, conectada diretamente ao potencial catódico e, conseqüentemente, o plasma sendo formado tanto nas amostras quanto na gaiola, nessa configuração ocorre um processo duplex simultâneo (NISHIMOTO et al., 2013), para a formação de uma zona de

difusão e de uma camada de compostos. A Figura 13 mostra a disposição das amostras utilizadas em duas condições de tratamento, com e sem isolamento. Todas as amostras tratadas em uma faixa específica de pressão.

**Figura 13** - Disposição da amostra sobre o porta-amostra, de acordo com a condição de trabalho, (a) condição I (amostra isolada) e (b) condição II (amostra não isolada).



Fonte: Autoria própria (2018)

**Tabela 3** - Parâmetros de tratamento utilizados para deposição utilizando gaiola catódica.

Amostra	Isolamento Elétrico	Atmosfera (sccm)	Pressão (mbar)	Temperatura (°C)	Tempo (h)
SDI-400	X	24 H <sub>2</sub> / 6 N <sub>2</sub>	1,2	400	5
SDI-450	X			450	
SDI-500	X			500	
SDII-400				400	
SDII-450				450	
SDII-500				500	

Fonte: Autoria própria (2018)

Reator é fechado logo após o posicionamento da amostra, seguido do acionamento da bomba de vácuo até que se atinja pressões de aproximadamente 0,2 mbar. Após alcançar certa pressão a fonte é ligada seguido de um aumento gradativo da tensão até que se atinja

valores entre 400-500 V para geração do plasma em volta do cátodo e da gaiola, seguido da inserção dos gases, em quantidades específicas, como mostrado na Tabela 3. A corrente é aumentada gradativamente até atingir a temperatura desejada. Na condição II é realizado um processo de *pre-sputtering*, utilizando hidrogênio, a uma pressão de 1,5 mbar, com uma temperatura de 350 °C durante 1 hora. O procedimento de *pré-sputtering* é feito para remoção de óxidos, e para uma maior ejeção de elétrons secundários, promovendo uma maior difusão substitucional nos sítios atômicos (SMITH, 1995). Para a condição I não é realizado um processo de *pré-sputtering*.

O tratamento é iniciado ao atingir-se a temperatura desejada. A partir de então é contado um período de 5 horas, com o monitoramento da tensão, corrente, pressão e temperatura, a cada 30 minutos. Ao término do período, a fonte, gases e bomba de vácuo são desligados e a peça é resfriada dentro do reator à baixa pressão, para se evitar oxidação. Ao atingir aproximadamente 70 °C o vácuo é desfeito e a peça é retirada do reator.

### 3.4 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL

Para a caracterização dos filmes finos, bem como a conferência de mudanças nas propriedades mecânicas do material após a deposição por plasma, foram realizados os ensaios de microdureza na superfície da amostra, imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de raios-X por Energia Dispersiva (EDS).

#### 3.4.1 Microdureza

A análise do aumento da dureza superficial após o processo de deposição dos filmes foi feita utilizando um padrão Vickers (HV). Os ensaios foram conduzidos em um microdurômetro da marca INSIZE modelo ISH-TDV 1000 pertencente ao Laboratório de Metalografia do curso de Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Piauí (UFPI). Para cada uma das três amostras foram realizadas cinco medidas de indentação obtidas em pontos

variados da amostra. Para fins de análise foram retirados, para cada amostra, os valores de dureza média e o desvio padrão.

### **3.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) E Espectroscopia de Raios-X Por Energia Dispersiva (EDS)**

A microestrutura do material e a formação da camada de nitretos e/ou carbetos nas amostras durante o processo de deposição a plasma foi examinada no LIMAV (Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados) da UFPI através microscópio eletrônico de varredura (MEV) com canhão por emissão por campo, marca FEI, modelo Quanta FEG 250, com tensão de aceleração de 1 a 30 kV, equipado com EDS de SDD (Silicon drift detectors), marca Ametek, modelo HX-1001, resolução de 126 eV e detector Apollo X-SDD, para confirmação da composição química do material. As imagens foram registradas com detector de elétrons secundários, tensão de aceleração de 20 kV.

### **3.4.3 Espectroscopia Raman**

A Espectroscopia Raman foi utilizada, também, para a identificação das fases presentes nos filmes finos obtidos pela técnica de deposição a plasma com gaiola catódica. Os espectros Raman foram obtidos utilizando um espectrômetro da marca BRUKER modelo SENTERRA, equipado com câmera CCD, utilizando um feixe de radiação laser com comprimento de onda de 785 nm para excitação das amostras.

Um microscópio óptico da marca OLYMPUS, acoplado ao espectrômetro, foi utilizado para focar o feixe na superfície da amostra e coletar o feixe espalhado. Em média, foram tomadas cinco regiões de verificação para cada amostra, nas quais foram tomados alguns pontos aleatórios de verificação a fim de verificar a homogeneidade do filme formado por meio da análise da repetitividade dos espectros. O equipamento pertence ao Laboratório de Física dos Materiais (FISMAT) da Universidade Federal do Piauí (UFPI).

---

## **CAPÍTULO 4**

### **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

---

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

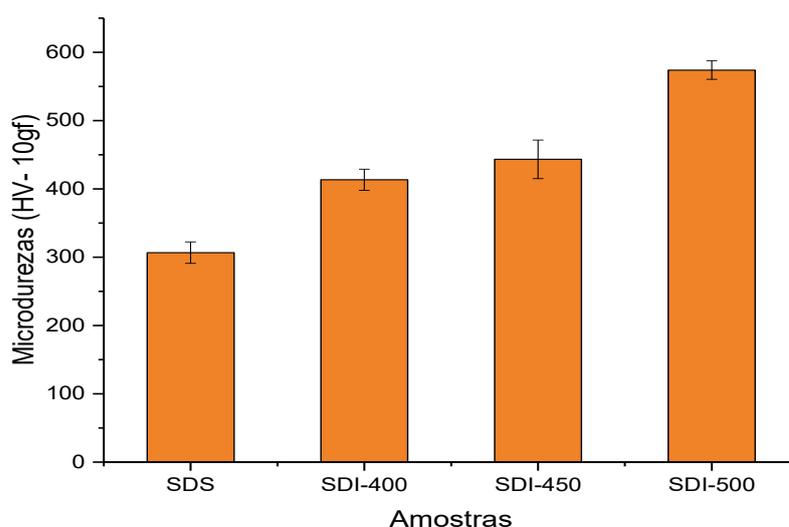
### 4.1 MICRODUREZAS

A microdureza é uma caracterização mecânica de extrema importância na avaliação de filmes finos. Quando se trata de revestimentos de espessuras em escalas nano ou micro, a atenção tanto em relação ao ensaio realizado quanto na análise desses resultados é de suma importância.

#### 4.1.1 Microdureza – Processo de Deposição

Para avaliar essa característica mecânica foram feitos ensaios de microdureza utilizando um padrão de carga de 10 gf na indentação em todas as amostras. A Figura 15 apresenta o gráfico com a média das microdureza realizadas do aço UNS S32750 para a condição I, onde foi realizado um processo de deposição para formação do filme fino de TiCN.

**Figura 14** - Gráfico de microdurezas do filme depositado sobre o aço UNS S32750, à 400 °C, 450 °C e 500 °C, utilizando isolamento elétrico (alumina).



Fonte: Autoria Própria (2018)

Analisando os resultados de microdureza encontrados nas quatro amostras, percebe-se a primeiro momento uma grande discrepâncias de valores se comparados com outros trabalhos, que tiveram os mesmos filmes depositados, como no trabalho de RADHAKRISHNAN; ADAMS; SPECKMAN, 2000 onde encontraram valores de microdureza de 3000 HV para filmes de TiC e em trabalhos de SIOW *et al.*, 2015 e SUN *et al.*, 2015, onde foram encontrados valores de até 3600 HV para os filmes de TiCN.

Filmes finos possuem uma certa dificuldade no que concerne à medição da sua dureza superficial. Por possuírem uma espessura muito pequena, a maioria das identações feitas utilizando microdurômetros com pequenas cargas (a partir de 10 gf) acabam atravessando o filme depositado, medindo muitas vezes um percentual de dureza do próprio substrato, não condizendo com o real valor de microdureza para determinado filme. Para análises mais precisas faz-se necessário o uso de nanodurômetros, que permitem uma realização mais precisa da dureza do filme.

Outro fator que pode afetar a microdureza do filme fino é o grande gradiente de dureza existente entre o TiCN (3600 HV) e o material do substrato (300 HV), que segundo FRANCO JÚNIOR, 2003 está associado a uma interface abrupta e a tensões residuais, levando a diminuir da adesão do depósito e conseqüentemente da dureza superficial pela falta de uma intercamada, que agiria como um suporte duro cujos limites de escoamento e resistência seriam maiores que os do substrato.

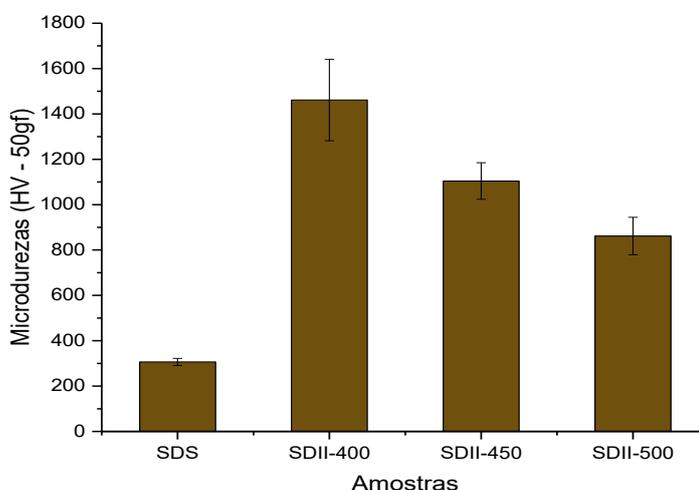
Ademais, ao analisar os gráficos de microdureza da Figura 17, percebe-se a influência da temperatura no aumento de dureza do filme fino, apresentando maiores valores de microdureza na amostra tratada a 500 °C, SDI-500 (570 HV), quando comparado com as outras amostras, SDI-400 (410 HV) e SDI-450 (440 HV). Além da análise quantitativa dos resultados de microdureza, é possível ser feita uma análise qualitativa, pois percebe-se que as

barras de desvio padrão das amostras que sofreram processo de deposição apresentaram pouca dispersão em torno das microdurezas médias, evidenciando a uniformidade da microdureza do filme fino, confirmando uma das vantagens em se utilizar a gaiola catódica em processos PVD assistidos à plasma apresentados nos trabalhos de ALVES et al., 2006; DE SOUSA et al., 2015; NISHIMOTO et al., 2013.

#### 4.1.2 Microdureza – Tratamento Dúplex

Para avaliar essa caracterização mecânica foram feitos ensaios de microdureza utilizando um padrão de carga de 50 gf na indentação em todas as amostras. A Figura 16 apresenta o gráfico com a média das microdurezas realizadas do aço UNS S32750 para a condição II (sem isolamento elétrico), onde foi realizado um tratamento dúplex simultâneo, para a formação de uma zona de difusão e de uma camada de compostos ( $\text{Fe}_4\text{N}$ ,  $\text{Fe}_{2,3}\text{N}$ ,  $\text{TiCN}$ ,  $\text{TiN}$ ).

**Figura 15** - Gráfico de microdurezas do aço UNS S32750 que sofreram tratamento dúplex à 400 °C, 450 °C e 500 °C, utilizando a condição II sem isolamento elétrico (contato direto com o cátodo).



Fonte: Autoria Própria (2018)

Ao analisar o gráfico de microdureza da Figura 16, é claramente perceptível um aumento substancial nas microdurezas de todas as amostras, se comparadas à amostra não tratada, SDS. Nota-se que a amostra que apresentou maior dureza foi a amostra SDII-400 (1460 HV), que apresentou um aumento de aproximadamente 380% em relação à amostra sem tratamento. As amostras SDII-450 (1100 HV) e SDII-500 (860 HV) também apresentaram aumentos significativos, com valores de aproximadamente 260% e 190%, respectivamente. Assim como o que ocorreu nas amostras que sofreram o processo de deposição, houve uma certa uniformidade de valores, apresentando pouca dispersão nas barras de desvio padrão. No entanto, a dispersão da amostra SDII-400 se mostrou maior que as outras amostras tratadas. Durante o processo das medições de microdureza, essa amostra apresentou valores de até 2400 HV, destoando das outras medidas que foram verificadas ao longo da peça, seu valor foi descartado por se tratar de uma medida isolada, constando em apenas pontos específicos.

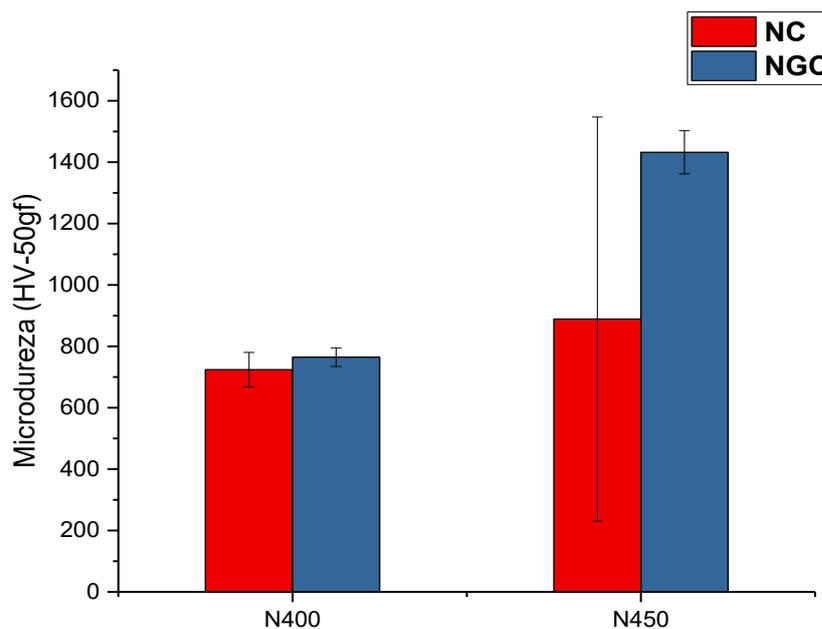
Ao partir para a influência da temperatura na microdureza, a amostra tratada em menor temperatura apresentou valores de microdureza maiores. Com o aumento da temperatura de tratamento, há, portanto, um aumento da corrente elétrica atuando sobre o cátodo. Como consequência desse aumento temos um aumento das espécies ativas e um maior bombardeamento e ejeção de partículas do substrato, que está em contato direto com o cátodo. Segundo CHO; LEE, 1980 por se tratar de um aço que contém uma grande quantidade de elementos de liga, principalmente o Cr, ao ejetar uma grande quantidade desses elementos, há a possibilidade da formação de uma camada de compostos (constituída de nitretos) que dificulta a formação de uma zona de difusão.

#### **4.1.3 Influência do tratamento duplex no aumento de dureza comparado ao processo de deposição de filme fino.**

Como relatado no trabalho de FRANCO JÚNIOR, 2003 o gradiente de dureza existente pode influenciar no processo de adesão e de análise de microdureza pela falta de uma

intercamada entre o filme e o substrato. No tratamento dúplex realizado neste trabalho, o processo de formação desta intercamada se dá de forma simultânea com o processo de deposição do filme fino (NAGATSUKA; NISHIMOTO; AKAMATSU, 2010; NISHIMOTO et al., 2013). Tratamentos dúplex convencionais realizam esses mesmos processos, porém, em separado, com a formação de uma zona de difusão seguida da formação de uma camada de compostos.

**Figura 16** - Gráfico de microdurezas de amostras nitretadas à plasma de forma convencional (NC) e utilizando gaiola catódica (NGC).



Fonte: BORGES, 2018

Ao analisar o gráfico de microdureza da Figura 17, referente a processos de nitretação a plasma convencional e utilizando gaiola catódica realizados no mesmo aço utilizado neste trabalho, aço superdúplex UNS S32750, percebe-se que há um grande aumento

de dureza nas amostras em ambos os processos de nitretação, ideal para uso em um tratamento duplex, sendo a intercamada dura que precede o filme fino.

Se analisado junto com o tratamento duplex simultâneo, realizado neste trabalho, nota-se que a microdureza nos processos de nitretação a 400 °C (NC/NGC) apresenta valores menores que os apresentados no duplex simultâneo, sendo uma boa opção de parâmetro para formação de uma camada para uso em um processo duplex convencional. Já a amostra nitretada a 450 °C apresenta uma dureza bem maior, com uma vantagem maior em relação a amostra tratada a 400 °C, na formação de uma possível intercamada de maior dureza. Entretanto, essa alta dureza estaria atrelada à uma forte formação de composto, que impediriam a adesão de outros nitretos advindos do processo de deposição para formação de filmes finos (FRANCO JÚNIOR, 2003).

#### 4.2 ESPECTROSCOPIA RAMAN

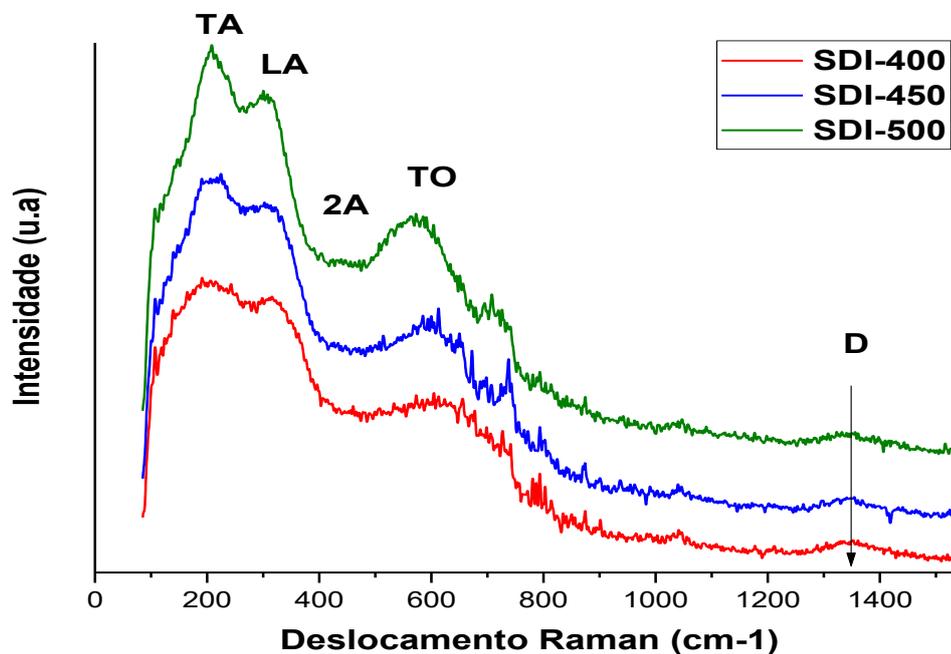
A Espectroscopia Raman foi realizada no revestimento para identificar a presença de nitretos e/ou carbeto nas amostras depositadas por *sputtering* em gaiola catódica e para as amostras feitas um tratamento súpex. A análise dos espectros foi feita entre a faixa de 85 – 1550  $\text{cm}^{-1}$ .

ESCOBAR-ALARCON *et al.*, 2011 observaram a presença de duas regiões, uma de 80 – 800  $\text{cm}^{-1}$  devido aos modos vibracionais de nitretos e/ou carbeto de titânio, e outra de 1000 – 1700  $\text{cm}^{-1}$ , que pode ser atribuída ao carbono amorfo. Constatou que a medida que a quantidade de carbono aumentava, a intensidade do sinal também aumentava. Estas duas regiões também foram verificadas por SAOULA *et al.*, 2016, que constataram o crescimento de modos acústico transversal (TA), acústico longitudinal (LA), acústica de segunda ordem (2A) e transversal óptica (TO) das fases possíveis TiN e TiC.

Na Figura 18 mostra os espectros das amostras que sofreram processo de deposição, em que se pode verificar com clareza a presença das bandas acústicas TA, LA, acústicas de segunda ordem (2A) e óptica (TO) e uma região de bandas entre os intervalos de 1200 a 1400  $\text{cm}^{-1}$  que estão associadas à banda D bem característica do carbono amorfo.

Outra informação que pode ser extraída do espectro Raman a fim de confirmar a inclusão de carbono dentro da estrutura de TiN é a mudança na intensidade relativa dos modos acústicos ( $I_A$ ) e ópticos ( $I_O$ ). ESCOBAR-ALARCON *et al.*, 2011 detectou que à medida que aumentava o teor de carbono, a relação  $I_A/I_O$  diminuía de 2,7 para 1,0, podendo ser interpretada como uma diminuição do volume da fase TiN em relação a fase TiC. A Tabela 4 apresenta os valores de comprimento de onda referentes as bandas citadas acima, assim como a relação  $I_A/I_O$  das amostras.

**Figura 17** – Espectro Raman das amostras que sofreram processo de deposição.



Fonte: Autoria Própria (2018)

**Tabela 4** - Comprimento de onda referente as bandas TA, LA, 2A, TO e a relação entre os modos acústicos e ópticos das amostras que foram depositadas.

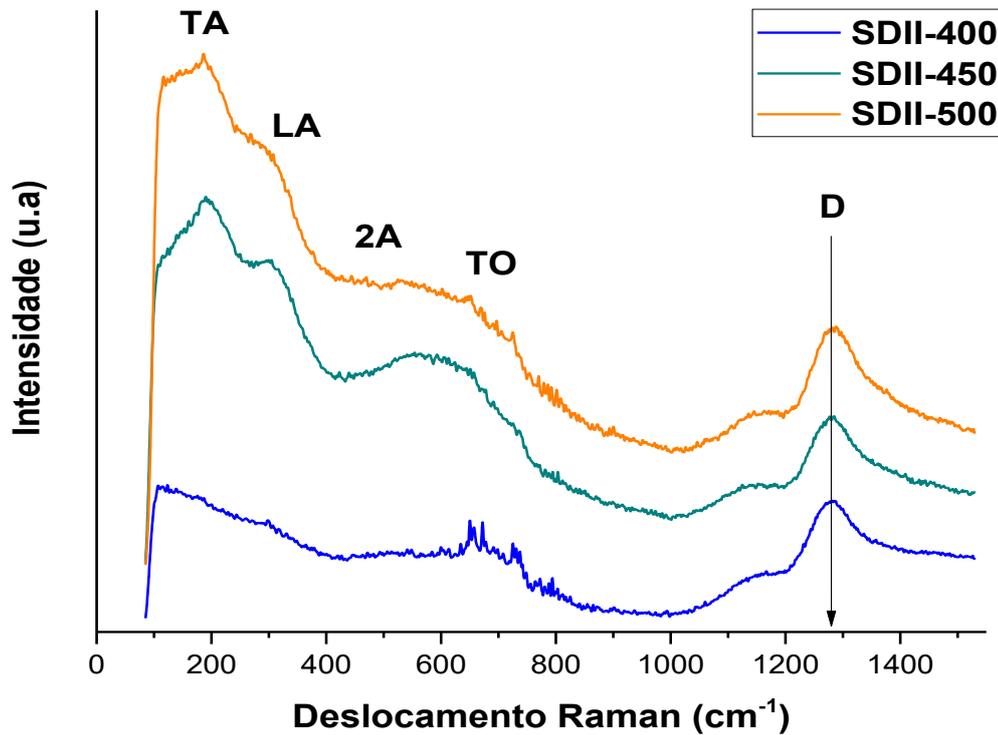
	TA (cm <sup>-1</sup> )	LA (cm <sup>-1</sup> )	2A (cm <sup>-1</sup> )	TO (cm <sup>-1</sup> )	I <sub>A</sub> /I <sub>O</sub>
<b>SDI-400</b>	201	323	478	636	1,62
<b>SDI-450</b>	200	325	459	595	1,52
<b>SDI-500</b>	210	310	447	592	1,41

Fonte: Autoria Própria (2018)

A análise das amostras que sofreram tratamento dúplex segue o mesmo padrão que foi realizado nas amostras que sofreram processo de deposição. Ao analisar os espectros da Figura 19, percebe-se que o aumento da temperatura dos tratamentos é seguido da formação das bandas características de estrutura TiCN, TiN e TiC, que são as bandas LA, TA, 2A e TO, além de uma região intensa relacionada a banda D. Entretanto, na amostra tratada a 400 °C (SDII-400) não se percebe a formação dessas respectivas bandas, sendo presente apenas nas amostras SDII-450 e SDII-500. Pode-se supor que na amostra SDII-400 houve uma maior formação de uma camada de compostos, sem a presença do TiCN, possivelmente composta de nitretos de ferro, que não são detectados na Espectroscopia Raman.

A Tabela 5 apresenta, assim como na tabela anterior, os valores para comprimento de onda das bandas citada acima e da relação entre os modos acústicos e ópticos, que assim como no processo de deposição, apresentou uma menor relação entre I<sub>A</sub>/I<sub>O</sub> que à relatada no trabalho de ESCOBAR-ALARCON *et al.*, 2011.

**Figura 18** - Espectro Raman das amostras submetidas à tratamento dúplex.



Fonte: Autoria Própria (2018)

**Tabela 5** - Comprimento de onda referente as bandas TA, LA, 2A, TO e a relação entre os modos acústicos e ópticos das amostras que sofreram tratamento dúplex.

	TA (cm <sup>-1</sup> )	LA (cm <sup>-1</sup> )	2A (cm <sup>-1</sup> )	TO (cm <sup>-1</sup> )	I <sub>A</sub> /I <sub>O</sub>
<b>SDI-400</b>	-	-	-	-	-
<b>SDI-450</b>	194	307	411	596	1,52
<b>SDI-500</b>	190	298	431	623	1,47

Fonte: Autoria Própria (2018)

### 4.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

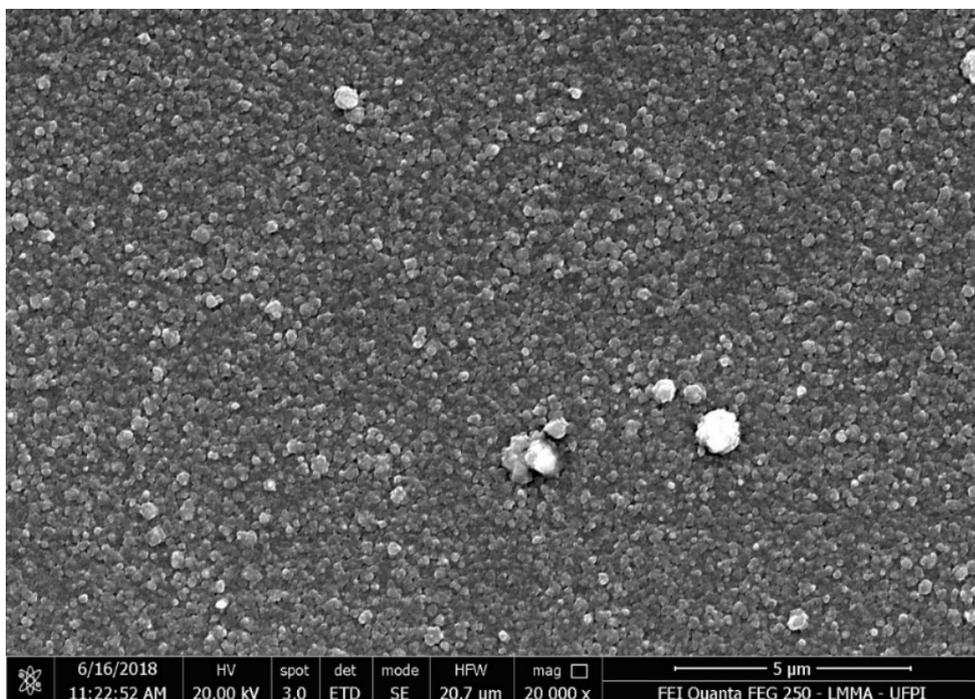
#### 4.3.1 MEV – Processo de deposição

A Figura 20 mostra a micrografia por MEV da amostra SDI-400, no qual foi realizado processo de deposição para formação do filme fino de TiCN. Percebe-se que houve um recobrimento total da superfície analisada, confirmando uma das vantagens em se utilizar a

gaiola catódica. Na imagem, nota-se que há um contorno de grãos bem definido, não apresentando bom recobrimento.

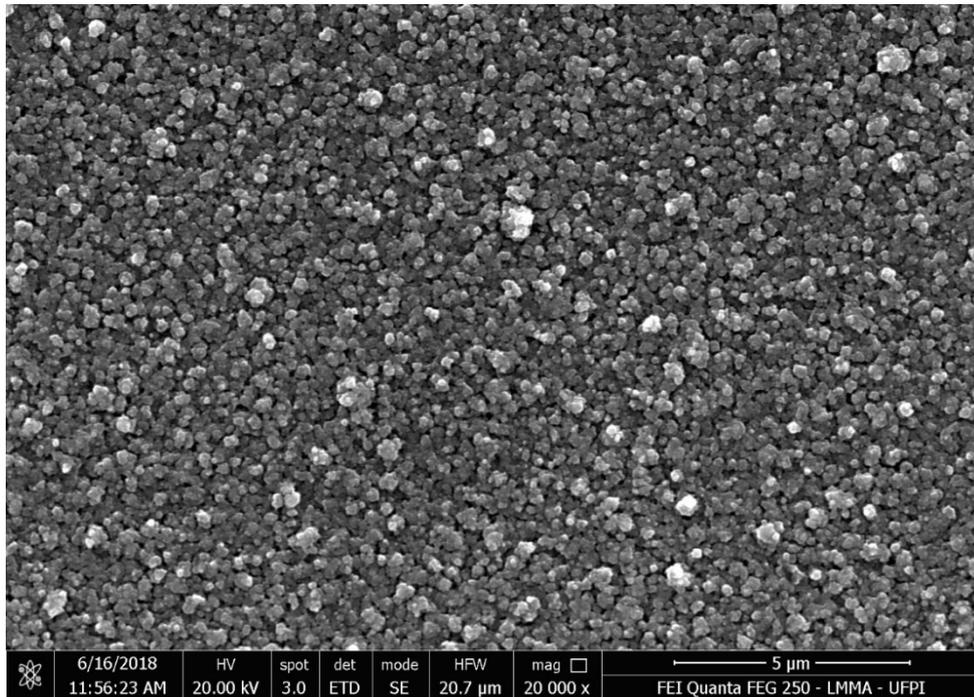
Na Figura 21 temos o MEV da amostra SDI-450, assim como mostrado na imagem de MEV da amostra SDI-400, apresenta um recobrimento total da área varrida, com contorno de grãos bem nítidos e apresentando um aumento no tamanho dos grãos se comparado à amostra SDI-400. O aumento no tamanho dos grãos está intimamente ligado ao aumento da dureza das amostras e ao aumento da temperatura. Percebe-se que com o aumento da temperatura os grãos se tornam maiores, apresentando maiores durezas, assim como mostrado nos resultados de microdureza, que a amostra SDII-450 apresenta dureza de 440 HV, maior que a dureza da amostra SDI-400, com 410 HV.

**Figura 19** - Micrografia por MEV (SE – secondary electrons) da amostra SDI-400, feito processo de deposição, com aumento de 20.000x e 5µm.



Fonte: Autoria Própria (2018)

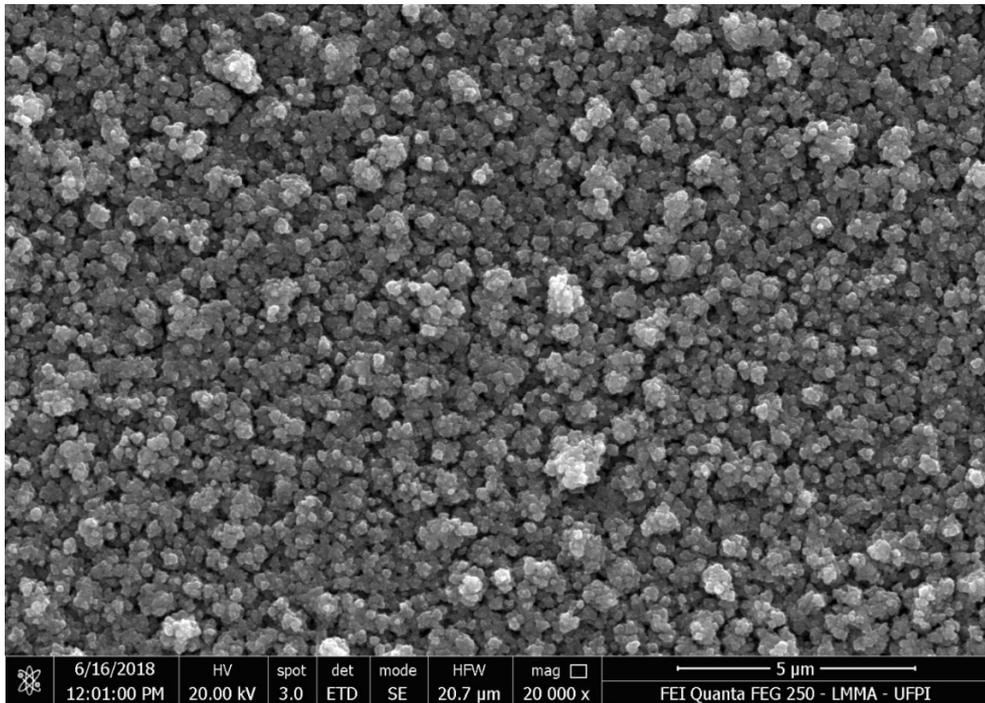
**Figura 20** - Micrografia por MEV (SE – secondary electrons) da amostra SDI-450, feito processo de deposição, com aumento de 20.000x e resolução de 5µm.



Fonte: Autoria Própria (2018)

Assim como ocorreu nas micrografias anteriores, a Figura 22 mostra um recobrimento total da superfície da amostra SDI-500, apresentando contorno visíveis e aumento dos grãos em relação à amostra SDI-450. Apresenta um crescimento vertical desses grãos e uma topografia com nuances mais evidentes que as imagens anteriores, indicando a formação de um filme mais espesso. Assim como na análise das amostras anteriores, a influência do tamanho dos grão e aumento de temperatura acaba afetando a microdureza, que para a amostra SDI-500 apresenta valores de 570 HV.

**Figura 21** - Micrografia por MEV (SE – secondary electrons) da amostra SDI-500, feito processo de deposição, com aumento de 20.000x e resolução de 5µm.

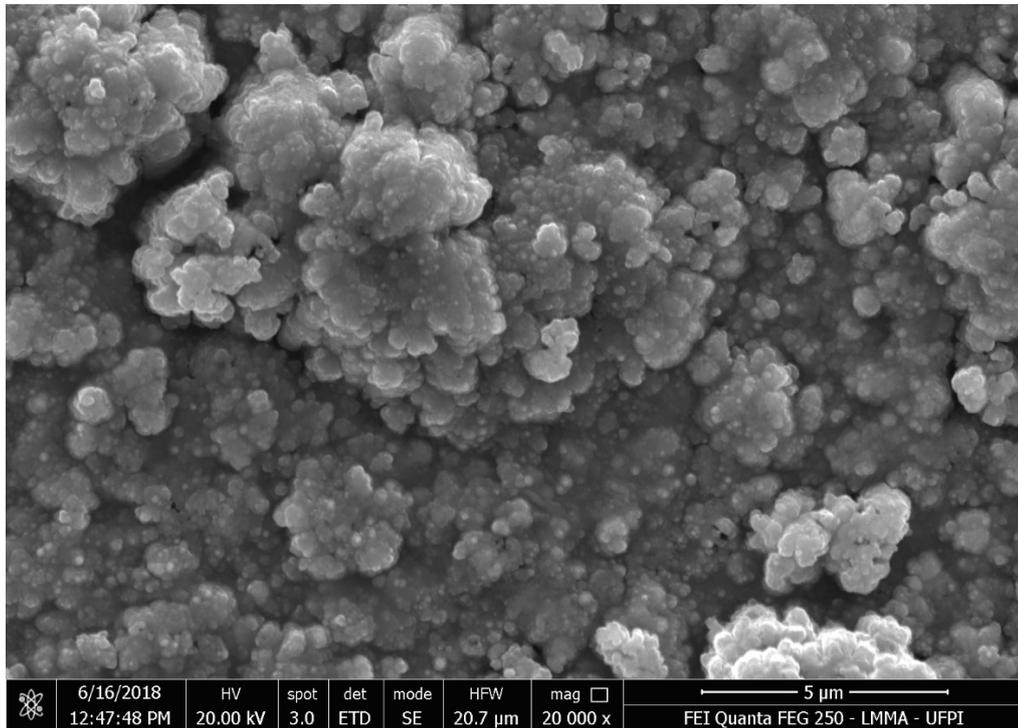


Fonte: Autoria Própria (2018)

#### 4.3.2 MEV – Tratamento Dúplex

As amostras submetidas a tratamento dúplex, com a formação simultânea de uma zona de difusão em conjunto com a formação de uma camada de compostos tem, segundo NISHIMOTO et al., 2013, uma formação de uma camada mais uniforme, tendo em vista que com a amostra em contato direto como o cátodo e com uma quantidade maior de fluxo de gases de hidrogênio, propiciam uma maior ejeção de átomos e moléculas superficiais, otimizando o processo de difusão por meios intersticiais ou substitucionais e formando uma camada mais coesa sobre o substrato do aço, assim como é evidenciado na Figura 23, que mostra a imagem de MEV da amostra SDII-400, apresentando um recobrimento superficial com grãos bem coesos e de tamanhos variados, fato que pode explicar a dispersão de valores de microdureza dessa amostra.

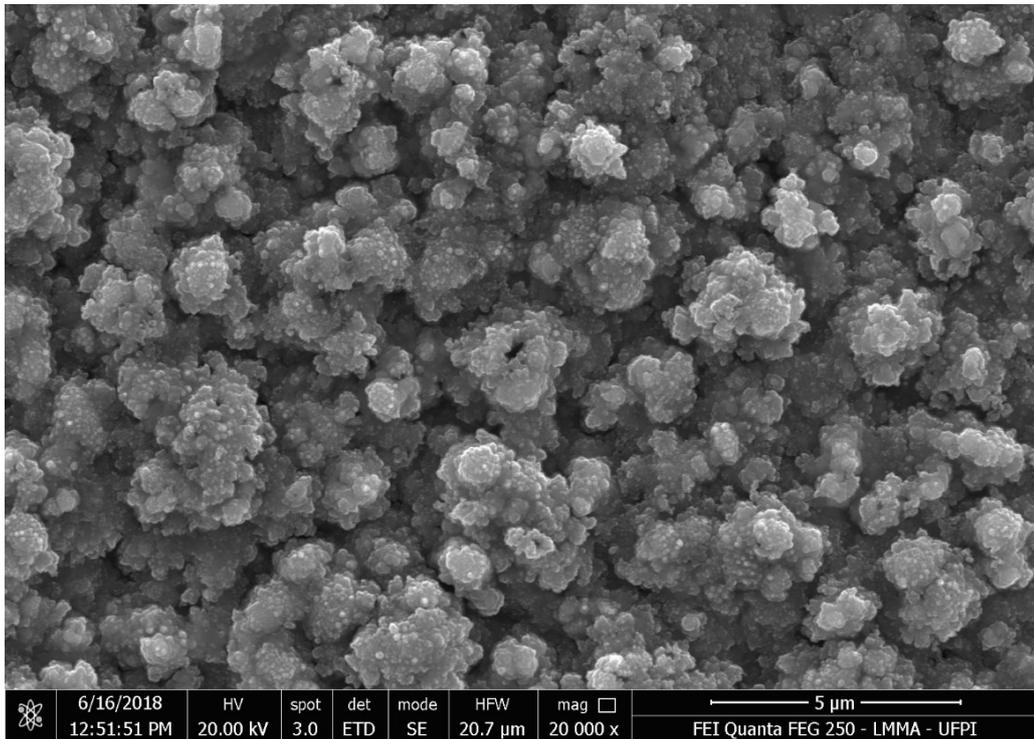
**Figura 22** - Micrografia por MEV (SE – secondary electrons) da amostra SDII-400, feito tratamento dúplex, com aumento de 20.000x e resolução de 5 $\mu$ m.



Fonte: Aatoria Própria (2018)

Com relação à amostra SDII-450, a Figura 24 mostra uma imagem com a formação de um recobrimento mais uniformidade, apresentando grãos de tamanhos mais iguais, porém, de menos tamanhos que os da amostra SDII-400. Assim como na análise das amostras depositadas, a formação de recobrimentos com grãos menos acaba gerando durezas menores com o refinamento dos grãos. Para a amostra SDII-450, temos uma dureza média de 1100 HV, com valores menos que os da amostra SDII-400, que apresenta dureza média de 1460 HV.

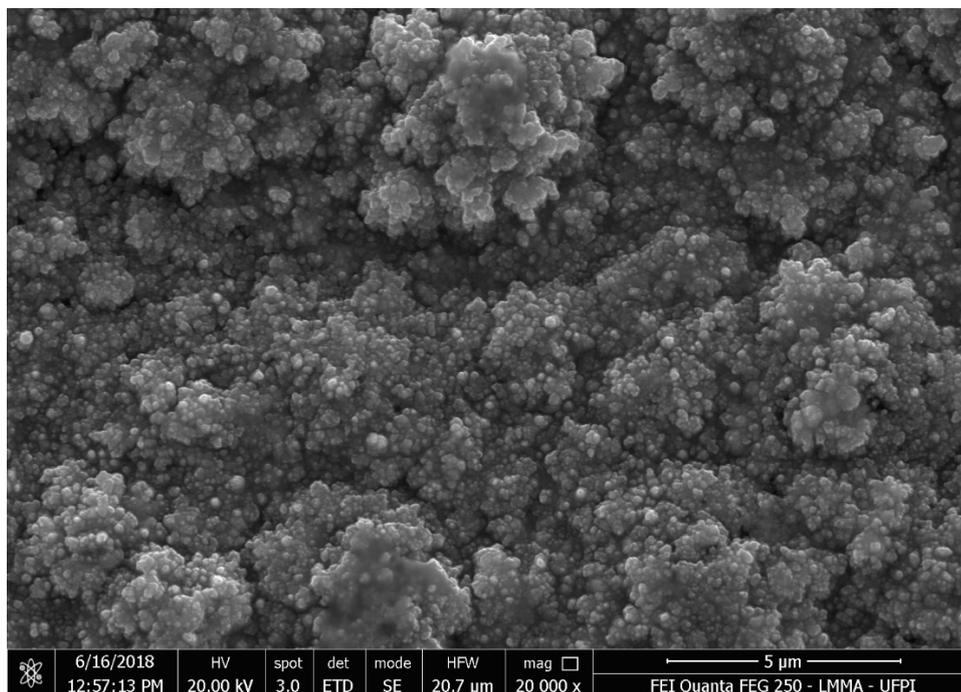
**Figura 23** - Micrografia por MEV (SE – secondary electrons) da amostra SDII-450, feito tratamento dúplex, com aumento de 20.000x e resolução de 5µm.



Fonte: Aatoria Própria (2018)

Ao passo que a temperatura do tratamento dúplex aumento há um maior refinamento dos grãos, claramente influenciando a microdureza da amostra. Na Figura 25, com a amostra SDII-500, fica evidente que houve um maior refinamento dos grãos em relação as amostras anteriores. Com a formação de grãos menores temos um decaimento da dureza dessa amostra, apresentando valor médio de 860 HV.

**Figura 24** - Micrografia por MEV (SE – secondary electrons) da amostra SDII-500, feito tratamento dúplex, com aumento de 20.000x e resolução de 5µm.



Fonte: Aatoria Própria (2018)

#### 4.4 ESPECTROSCOPIA DE RAIOS-X POR ENERGIA DISPERSIVA (EDS)

Para a análise dos resultados de EDS das amostras deste trabalho foram coletados dados de cinco pontos no substrato das amostras. Dentre os pontos coletou-se os dados de três deles e feito uma média das medidas para garantir uma análise mais coerente.

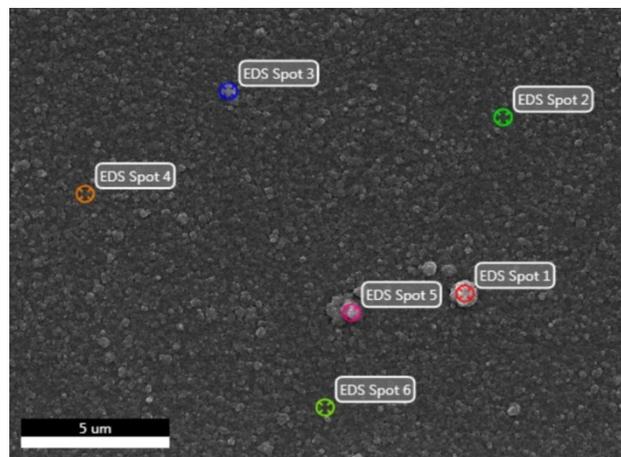
##### 4.4.1 EDS – Processo de Deposição

Para a análise das amostras que sofreram processo de deposição, os principais elementos que terão destaque na análise serão o Ti, C, N e Fe, onde a presença ou não desse elementos poderá dar indícios de qual estrutura foi formada no filme fino depositado. A partir das imagens de MEV que foram colhidas tem-se a confirmação que houve a formação de filmes finos sobre as amostras, pois fica evidente, através das imagens de MEV, o recobrimento superficial.

De acordo com os resultados da Figura 26, temos uma grande presença de elementos como, C, N, Ti e Fe. A presença desses elementos pode indicar a formação de um filme fino de TiCN, TiC ou TiN. Como há presença de muitos elementos liga, que fazem parte do substrato, indica que não houve um recobrimento pleno da superfície do material, sendo presente ainda muitos elementos de liga.

**Figura 25** - Resultados de EDS da amostra SDI-400 após processo de deposição.

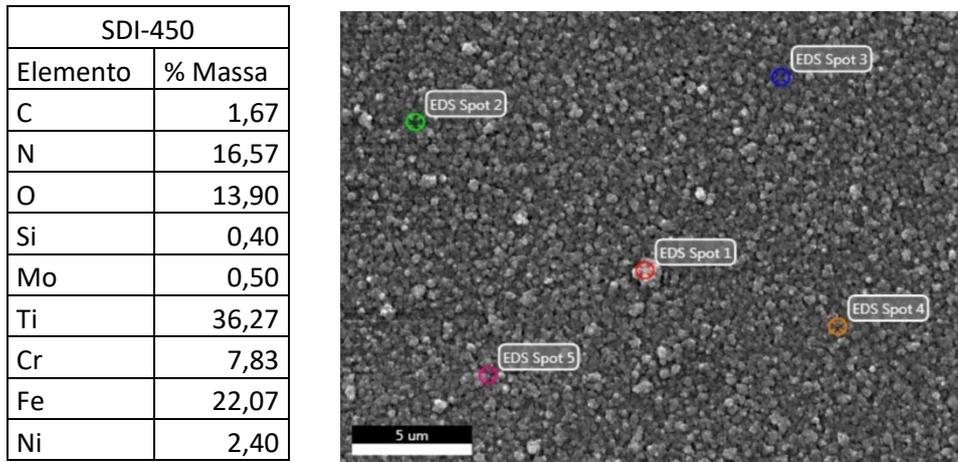
SDI-400	
Elemento	% Massa
C	18,83
N	21,43
O	13,30
Si	0,33
Mo	0,43
Ti	18,63
Cr	6,57
Fe	18,27
Ni	2,17



Fonte: Autoria Própria

Com relação a Figura 27 temos a presença de um pequeno percentual de C, que pode indicar que não houve a formação do filme de TiCN sobre toda a superfície, mas a possível formação, em maior quantidade, do filme de TiN, pois a presença de elementos como Ti e N estão presentes em uma grande quantidade.

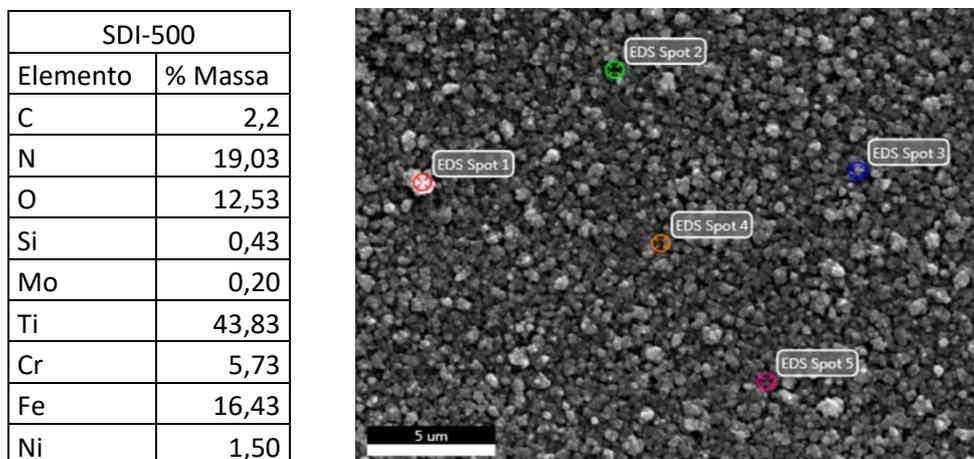
**Figura 26** - Resultados de EDS da amostra SDI-450 após processo de deposição.



Fonte: Autoria Própria

Para a Figura 28 percebemos que houve a presença do elemento carbono em quantidades pequenas, indicando que para a amostra SDI-500 também não houve uma grande formação estrutura TiCN no filme depositado. Ao analisar as amostras que passaram pelo processo de deposição percebeu-se que a fonte de carbono, grafita, não forneceu quantidades significantes de C para à inclusão na estrutura de TiN e formação da estrutura TiCN .

**Figura 27** - Resultados de EDS da amostra SDI-500 após processo de deposição.



Fonte: Autoria Própria

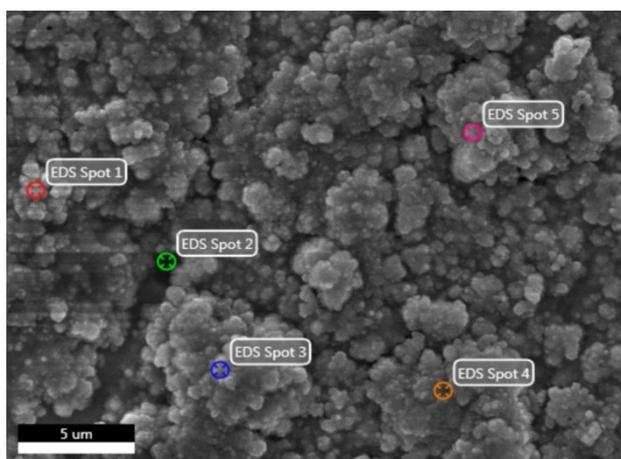
#### 4.4.2 EDS – Tratamento Dúplex

Os resultados apresentados na Figura 29, para a amostra SDII-400, indica que, possivelmente houve a formação de uma zona de difusão e/ou formação de uma camada de composto, como,  $Fe_4N$ ,  $Fe_{2,3}N$  e  $TiN$ . A presença de C foi identificada, indicando que, possivelmente, possa haver a formação da estrutura  $TiCN$ , além da formação de  $TiN$  por conta da presença de Ti e N nos dados coletados, porém quando feita à análise juntamente com os espectros Raman da Figura 19, percebe-se que o carbono se mostra na fase amorfa, não apresentando espectros característicos de filmes formados por  $TiCN$ ,  $TiN$  ou  $TiC$ .

A forte presença de elementos como Fe, Cr e N, indica que possivelmente houve a formação de nitretos de ferro ou nitretos de cromo, principalmente por conta da alta dureza que esses compostos apresentam, confirmados pela alta dureza da amostra SDII-400 (1460 HV).

**Figura 28** - Resultados de EDS da amostra SDII-400 após tratamento dúplex

SDII-400	
Elemento	% Massa
C	6,47
N	10,63
O	6,67
Si	0,37
Mo	1,70
Ti	3,77
Cr	20,37
Fe	49,97
Ni	6,43

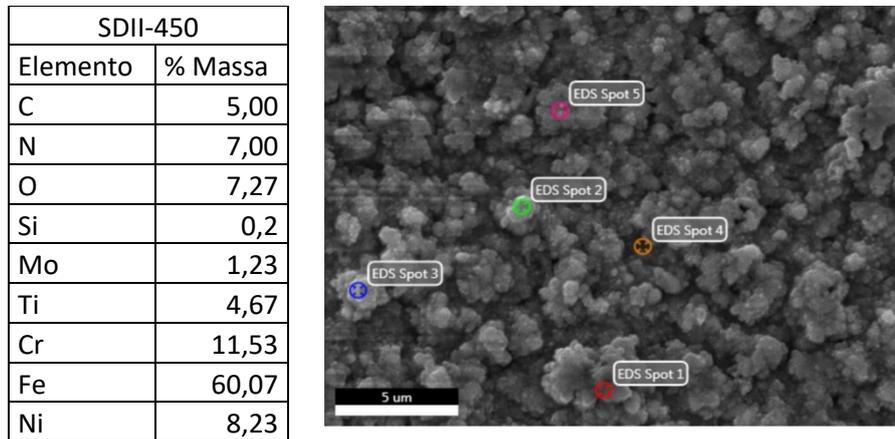


Fonte: Autoria Própria

Na Figura 30, que mostra os dados de EDS da amostra SDII-450, temos, novamente, uma forte presença dos elementos Fe, Cr, N e Ti e C. A presença destes elementos

indica uma formação de compostos como, TiN, TiC, TiCN e Fe<sub>2,3</sub>N, característicos de tratamentos duplex.

**Figura 29** - Resultados de EDS da amostra SDII-450 após tratamento duplex.

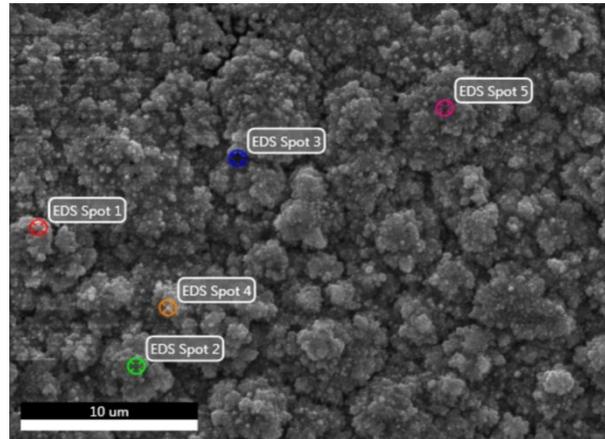


Fonte: Autoria Própria

Ao verificar os resultados da amostra SDII-500 presentes na Figura 31, nota-se a presença de C, entre os dados coletados. A presença do elemento carbono nos dados da amostra SDII-500, assim como nas demais amostras pode ser explicado pelo fato de que o carbono se faz presente como elemento de liga da amostra e como temos o contato direto da amostra com o cátodo pode haver uma ejeção (via *sputtering*) ou uma redistribuição do carbono presente no aço, que pode levar a formação de carbonetos no substrato da amostra. Há também a presença de elementos formadores de compostos como o nitretos de ferro, cromo ou titânio.

**Figura 30** - Resultados de EDS da amostra SDII-500 após tratamento dúplex.

SDII-500	
Elemento	% Massa
C	5,07
N	18,27
O	8,63
Si	0,70
Mo	1,63
Ti	5,67
Cr	15,50
Fe	38,83
Ni	5,63



Fonte: Autoria Própria

---

## **CAPÍTULO 5**

## **CONCLUSÃO**

---

## 5 CONCLUSÃO

Com o estudo realizado no presente trabalho, pode-se constatar que entre os dois processos que foram trabalhados, deposição e tratamento dúplex, o processo que apresentou melhores resultados em termos de microdureza foram os das amostras que sofreram tratamento dúplex, em especial para a amostra SDII- 400, tratada à uma temperatura de 400 °C, com os melhores resultados de microdureza, de aproximadamente 1460 HV, com um aumento de aproximadamente 380% para a amostra não tratada. As amostras que sofreram processo de deposição apresentaram microdureza bem abaixo do que é relatado na literatura para o filme que o tratamento se propunha depositar. Este fato pode ser explicado pela falta de um intercamada que servisse como suporte de carregamento para o filme a ser depositado.

A análise de Espectroscopia Raman, mostrou que há a presença de banda características de compostos à base de titânio, principalmente nas amostras que sofreram deposição. Já as amostras que foram feitas um tratamento dúplex apresentaram menores intensidade nas bandas acústicas e ópticas, comuns à formação de compostos com titânio. A baixa intensidade pode ser explicada pela forte presença de nitretos de ferro, que não são detectados neste tipo de caracterização.

Quanto às imagens de MEV, ficou evidente, que para todas as amostras, em ambos os processos, houve um completo recobrimento superficial das áreas analisadas. No processo de deposição o recobrimento se tornava mais nítido como o aumento da temperatura, com a amostra SDI-500 apresentando o melhor recobrimento. Quanto ao tratamento dúplex, o aumento temperatura propiciava um maior refinamento dos grãos, com um melhor recobrimento para a amostra SDII-500.

Com a análise dos dados coletados utilizando EDS pode-se concluir, para o processo de deposição, que não houve a formação do filme fino de TiCN que se propunha

depositar. Com relação ao tratamento dúplex, o EDS destacou os principais elementos formadores das camadas de compostos que esse tipo de tratamento desenvolve.

Contudo, podemos concluir que o processo de deposição não apresentou resultados satisfatórios em termos de dureza e de formação da estrutura que se propunha depositar, no entanto apresentou bons resultados com relação a uniformidade do filme depositado, através do uso da gaiola catódica. Também podemos concluir que o tratamento dúplex que este trabalho se propôs a fazer mostrou excelente resultados em termos de microdureza, recobrimento superficial e formação de uma camada de compostos.

---

## **CAPÍTULO 6**

### **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

---

## 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADJAOTTOR, A. A. et al. Effect of substrate bias on sputter-deposited TiCx, TiNy and TiCxNy thin films. **Surface and Coatings Technology**, v. 76–77, p. 142–148, 1 nov. 1995.

AKSOY, M.; KUZUCU, V.; KORKUT, M. H. The influence of strong carbide-forming elements and homogenization on the wear resistance of ferritic stainless steel. **Wear**, v. 211, n. 2, p. 265–270, 1 nov. 1997.

ALVES, C. et al. Use of cathodic cage in plasma nitriding. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, n. 6, p. 2450–2454, 2006.

ARAÚJO, F. O. DE. **Desenvolvimento e caracterização de dispositivos para deposição de filmes finos por descarga em cátodo oco**. [s.l: s.n.].

BALLA, V. K. et al. Laser processed TiN reinforced Ti6Al4V composite coatings. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 6, p. 9–20, 2012.

BASHIR, M. I. et al. Enhanced surface properties of aluminum by PVD-TiN coating combined with cathodic cage plasma nitriding. **Surface and Coatings Technology**, v. 327, p. 59–65, 2017.

BEMPORAD, E. et al. Characterization and hardness modelling of alternate TiN/TiCN multilayer cathodic arc PVD coating on tool steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 146–147, p. 363–370, 2001.

BRAIC, M. et al. Hetero-epitaxial growth of TiC films on MgO(001) at 100 °c by DC reactive magnetron sputtering. **Thin Solid Films**, v. 589, p. 590–596, 31 ago. 2015.

BRUZAUD, J. et al. The design of superhydrophobic stainless steel surfaces by controlling nanostructures: A key parameter to reduce the implantation of pathogenic bacteria. **Materials Science and Engineering C**, v. 73, p. 40–47, 2017.

BUNSHAH, R. F. **HANDBOOK OF DEPOSITION TECHNOLOGIES FOR FILMS AND COATING - Science, Technology and Applications (2nd Edition)**. Los Angeles: 1994.

CHAN, K. W.; TJONG, S. C. Effect of secondary phase precipitation on the corrosion behavior of duplex stainless steels. **Materials**, v. 7, n. 7, p. 5268–5304, 2014.

CHENG, Y. H.; BROWNE, T.; HECKERMAN, B. Influence of CH<sub>4</sub> fraction on the composition, structure, and internal stress of the TiCN coatings deposited by LAFAD technique. **Vacuum**, v. 85, n. 1, p. 89–94, 2010.

CHO, K. S.; LEE, C. O. The effects of carbon on ion-nitriding. **Journal of Engineering Materials and Technology**, v. 102, n. 2, p. 229–233, 1980.

CHUAN, P. et al. Characterization of TiCN and TiCN / ZrN coatings for cutting tool application. **Ceramics International**, v. 39, n. 2, p. 1293–1298, 2013.

CORRÊA, J. G.; SCHROETER, R. B.; MACHADO, Á. R. Tool life and wear mechanism analysis of carbide tools used in the machining of martensitic and supermartensitic stainless steels. **Tribology International**, v. 105, p. 102–117, 1 jan. 2017.

DE SOUSA, R. R. M. et al. Cathodic cage plasma deposition of TiN and TiO<sub>2</sub> thin films on silicon substrates. **Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films**, v. 33, n. 4, p. 041502, 2015.

ELOFSSON, V. **Nanoscale structure forming processes**. [s.l: s.n.].

ESCOBAR-ALARCON, L. et al. Microstructural characterization of Ti-C-N thin films prepared by reactive crossed beam pulsed laser deposition. **Applied Surface Science**, v. 257, n. 21, p. 9033–9037, 2011.

FORGAS JÚNIOR, A. et al. Reverse strain-induced martensitic transformation of the ferrite to austenite in duplex stainless steels. **Journal of Materials Science**, v. 51, n. 23, p. 10452–10463,

2016.

FRANCO JÚNIOR, A. R. **Obtenção de revestimentos dúplex por nitretação a plasma e PVD-TiN em aços ferramenta AIDI D2 e AISI H13.** Tese de Doutorado – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

FREUND, L. B.; SURESH, S. **Stress , Defect Formation and Surface Evolution.** Massachusetts Institute of Technology, 2003.

GUEMMAZ, M. et al. Composition and structure of titanium carbonitride thin film synthesized by ion implantation. **Surface and Coatings Technology**, v. 80, n. 1–2, p. 53–56, 1996.

HÖCK, K. et al. Process technological aspects of the production and properties of in situ combined plasma-nitrided and PVD hard- coated high alloy tool steels. **Surface and Coatings Technology**, v. 74–75, n. PART 1, p. 339–344, 1995.

HOSHIYAMA, Y.; MIZOBATA, R.; MIYAKE, H. Technology Mechanical properties of austenitic stainless steel treated by active screen plasma nitriding. **Surface & Coatings Technology**, v. 307, p. 1–4, 2016.

JAMEEL, D. A. Thin Film Deposition Processes. **International Journal of Modern Physics and Applications**, v. 1, n. 4, p. 193–199, 2015.

KIM, S. B. et al. The effects of chlorine content on the properties of titanium carbonitride thin film deposited by plasma assisted chemical vapor deposition. **Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films**, v. 2174, 1991.

MARTÍN, F. et al. Influence of sinter-cooling rate on the mechanical properties of powder metallurgy austenitic, ferritic, and duplex stainless steels sintered in vacuum. **Materials Science and Engineering: A**, v. 642, p. 360–365, 26 ago. 2015.

MIAO, H. et al. Nanometer grain titanium carbonitride coatings with continuously graded

interface onto silicon nitride cutting tools by pulsed high energy density plasma. **Materials Science and Engineering A**, v. 384, n. 1–2, p. 202–208, 2004.

MILLER, T. et al. Investigation of thin titanium carbonitride coatings deposited onto stainless steel. **Thin Solid Films**, v. 522, p. 193–198, 2012.

MORCALI, M. H.; EYUBOGLU, C.; AKTAS, S. Synthesis of nanosized Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> from turkish chromite concentrates with sodium borohydride (NaBH<sub>4</sub>) as reducing agent. **International Journal of Mineral Processing**, v. 157, p. 7–15, 2016.

MUROTANI, T. et al. Study on stress measurement of PVD-coating layer. **Thin Solid Films**, v. 377–378, p. 617–620, 2000.

NAEEM, M. et al. Enhanced surface properties of plain carbon steel using plasma nitriding with austenitic steel cathodic cage. **Materials & Design**, v. 108, p. 745–753, 2016.

NAEEM, M. et al. Novel duplex cathodic cage plasma nitriding of non-alloyed steel using aluminum and austenite steel cathodic cages. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 721, p. 307–311, 2017a.

NAEEM, M. et al. Influence of cathodic cage diameter on mechanical properties of plasma nitrided AISI 304 steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 309, p. 738–748, 2017b.

NAEEM, M. et al. Improved surface properties of AISI-304 by novel duplex cathodic cage plasma nitriding. **Materials Letters**, v. 189, p. 213–216, 2017c.

NAGATSUKA, K.; NISHIMOTO, A.; AKAMATSU, K. Surface hardening of duplex stainless steel by low temperature active screen plasma nitriding. **Surface and Coatings Technology**, v. 205, n. SUPPL. 1, p. 295–299, 2010.

NETO, J. O. P. et al. Influence of Plasma Nitriding Process in Wear Strength of the F53 Superduplex Stainless Steel. **Blucher Material Science Proceedings**, v. 1, n. 4, p. 7–10, 2014.

NISHIMOTO, A. et al. Simultaneous duplex process of TiN coating and nitriding by active screen plasma nitriding. **Surface and Coatings Technology**, v. 228, n. SUPPL.1, p. S558–S562, 2013.

NIU, G. et al. Heterogeneous nano/ultrafine-grained medium Mn austenitic stainless steel with high strength and ductility. **Materials Science and Engineering A**, v. 725, n. December 2017, p. 187–195, 2018.

O. PIERSON, H. ET AL. **Fundamentals of Chemical Vapor Deposition**. 2nd. editi ed. New York: [s.n.].

OHRING, M. **The Materials Science of Thin Films Academic**. New Jersey: [s.n.].

PEREIRA NETO, J. O. et al. Wear and Corrosion Study of Plasma Nitriding F53 Super duplex Stainless Steel. **Materials Research**, v. 19, n. 6, p. 1241–1252, 2016.

PINEDO, C. E.; TSCHIPTSCHIN, A. P. INOX: Engenharia de Superfície Estrutura e propriedades do aço inoxidável austenítico AISI 316L Grau ASTM F138. **Revista Escola de Minas**, v. 63, n. 1, p. 137–141, 2010.

PINEDO, C. E.; VARELA, L. B.; TSCHIPTSCHIN, A. P. Low-temperature plasma nitriding of AISI F51 duplex stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 232, p. 839–843, 2013.

PISCANEC, S. et al. Bioactivity of TiN-coated titanium implants. **Acta Materialia**, v. 52, n. 5, p. 1237–1245, 2004.

POURANVARI, M. Fracture toughness of martensitic stainless steel resistance spot welds. **Materials Science and Engineering: A**, v. 680, p. 97–107, 5 jan. 2017.

RADHAKRISHNAN, G.; ADAMS, P. .; SPECKMAN, D. . Low temperature pulsed laser deposition of titanium carbide on bearing steels. **Thin Solid Films**, v. 358, n. 1–2, p. 131–138,

2000.

RAOUFI, M. et al. Effect of active screen plasma nitriding pretreatment on wear behavior of TiN coating deposited by PACVD technique. **Applied Surface Science**, v. 258, n. 20, p. 7820–7825, 2012.

SAOULA, N. et al. Influence of substrate bias on the structure and properties of TiCN films deposited by radio-frequency magnetron sputtering. **Thin Solid Films**, v. 616, p. 521–529, 2016.

SENATORE, M.; FINZETTO, L.; PEREA, E. Estudo comparativo entre os aços inoxidáveis dúplex e os inoxidáveis AISI 304L/316L. **Rem: Revista Escola de Minas**, v. 60, n. 1, p. 175–181, 2007.

SESHAN, K. **Handbook of Thin-Film Deposition Processes and Techniques - Principles, Methods, Equipment and Applications (2nd Edition)**. 2nd Editio ed. New York: [s.n.].

SILVA, R. C. C.; NOGUEIRA, R. P.; BASTOS, I. N. Tribocorrosion of UNS S32750 in chloride medium: Effect of the load level. **Electrochimica Acta**, v. 56, n. 24, p. 8839–8845, 2011.

SLOW, P. C. et al. Characterization Using XPS and XRD of Ti ( C , N ) Coating Properties for Cutting Tool Applications. **Ceramic Monographs**, v. 65, n. April 2016, p. 2–5, 2015.

SMITH, D. L. **Thin-film deposition, principles & practice**. 1ed. ed. EUA: [s.n.].

STAROSVETSKY, D.; GOTMAN, I. TiN coating improves the corrosion behavior of superelastiv NiTi surgical alloy. **Surface and Coatings Technology**, v. 148, n. 2–3, p. 268–276, 2001.

SUN, Y. et al. Nanomechanical properties of TiCN and TiCN/Ti coatings on Ti prepared by Filtered Arc Deposition. **Materials Science and Engineering A**, v. 625, p. 56–64, 2015.

SUN, Y.; BELL, T. Plasma Surface engineering of low alloy steel. **Materials Science and Engineering A140**, v. A140, p. 419–434, 1991.

SUN, Y.; BLOYCE, A.; BELL, T. Finite element analysis of plastic deformation of various TiN coating/substrate systems under normal contact with a rigid sphere. **Thin Solid Films**, v. 271, n. 1–2, p. 122–131, 1995.

TAVARES, S. S. M. et al. Characterization of microstructure, chemical composition, corrosion resistance and toughness of a multipass weld joint of superduplex stainless steel UNS S32750. **Materials Characterization**, v. 58, n. 7, p. 610–616, 2007.

TAVARES, S. S. M. et al. Investigation of stress corrosion cracks in a UNS S32750 superduplex stainless steel. **Engineering Failure Analysis**, v. 35, p. 88–94, 2013.

TAYLOR, P. et al. Microstructure and Properties of Active Screen Plasma Nitrided Duplex Stainless Steel Microstructure and Properties of Active Screen. **Materials and Manufacturing Processes**, n. December 2014, p. 37–41, 2010.

TENTARDINI, E. K. **Obtenção e caracterização de filmes finos de (Ti, Al) N do tipo multicamadas para aplicação em matrizes**. [s.l: s.n.].

WASA, K. Thin Films as Material Engineering. **Journal of Superconductivity and Novel Magnetism**, v. 28, n. 6, p. 1665–1680, 2015.

WEBER, L.; UGGOWITZER, P. J. Partitioning of chromium and molybdenum in super duplex stainless steels with respect to nitrogen and nickel content. **Materials Science and Engineering: A**, v. 242, n. 1, p. 222–229, 1998.

XIONG, L. et al. Fracture behavior of heterogeneous nanostructured 316L austenitic stainless steel with nanotwin bundles. **Acta Materialia**, v. 150, p. 130–138, 2018.

YANG, Y.; YAO, W.; ZHANG, H. Phase constituents and mechanical properties of laser in-

situ synthesized TiCN/TiN composite coating on Ti-6Al-4V. **Surface and Coatings Technology**, v. 205, n. 2, p. 620–624, 2010.

YAZDANI, A. et al. A new method for deposition of nano sized titanium nitride on steels. **Vacuum**, v. 86, n. 2, p. 131–139, 2011.

ZHANG, Z. et al. Microstructure evolution and pitting corrosion behavior of UNS S32750 super duplex stainless steel welds after short-time heat treatment. **Corrosion Science**, v. 121, p. 22–31, 2017.

ZLATANOVIC, M. et al. Substrate-induced changes of TiN and (Ti, Al)N coatings due to plasma nitriding. **Surface and Coatings Technology**, v. 63, n. 1–2, p. 35–41, 1994.

## 7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Considerando os resultados, discussões e conclusões abordadas nesta pesquisa, algumas sugestões e perspectivas para trabalhos futuros devem ser destacadas, incluindo:

- Utilizar outras fontes de obtenção de carbono para um aumento da produção do filme de TiCN.
- Utilizar o acetileno ( $C_2H_2$ ) como precursor químico no processo de deposição para obter o C.
- Realizar caracterizações que possam, juntamente com as caracterizações já realizadas, comprovar com mais lucidez, os resultados que se buscam no objetivo do trabalho.
- Fazer um comparativo entre tratamentos dúplex convencionais e tratamentos dúplex simultâneos.
- Trabalhar com outro revestimento, assim com TiN, tanto no processo de deposição quanto para o tratamento dúplex