

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MINAS

Tese de Doutorado

**"Caracterização de Filmes Finos de Coloração
por Interferência em Aços Inoxidáveis"**

Autor: Rosa Maria Rabelo Junqueira
Orientador: Prof. Vicente Tadeu Lopes Buono

Fevereiro/ 2004

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas

Rosa Maria Rabelo Junqueira

**CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS DE COLORAÇÃO
POR INTERFERÊNCIA EM AÇOS INOXIDÁVEIS**

Tese de Doutorado apresentada ao Curso de Pós-
Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas
da Universidade Federal de Minas Gerais

Área de concentração: Ciência e Engenharia de Materiais
Orientador: Prof. Vicente Tadeu Lopes Buono

Belo Horizonte
Escola de Engenharia da UFMG

2004

FOLHA DE APROVAÇÃO

Ao Roberto

AGRADECIMENTOS

A elaboração deste trabalho contou com o apoio de muitas pessoas. Gostaria de agradecer em especial:

Ao Prof. Vicente Tadeu Lopes Buono pela orientação dedicada e pela amizade.

À Célia Regina de Oliveira Loureiro, pelo apoio e amizade e por dividir comigo todos os momentos tornando mais leve a realização deste trabalho.

À Dra. Margareth Spangler de Andrade por acreditar no meu trabalho, pela amizade e colaboração constante durante o seu desenvolvimento.

Aos colegas do CETEC Orlando Abreu Gomes, Renato Reis Machado, Ana Luiza Rezende de Castro e André Costa pela amizade e pelas valiosas discussões que muito contribuíram na análise dos resultados obtidos.

Ao Prof. Roberto Luiz Moreira do Departamento de Física da UFMG pelo suporte técnico e realização das análises de absorção no infravermelho utilizando transformada de Fourier.

Ao colega Luiz Rodrigues Armoa Garcia do CPGEM pela realização de imagens de MEV no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura do Departamento de Física da UFMG.

Ao Dr. Gordon Vrdoljak, do Electron Microscope Laboratory da University of California, Berkeley/California pelo treinamento e apoio durante a realização dos trabalhos em microscopia eletrônica de varredura de alta resolução.

Ao meu marido e companheiro Roberto pela cooperação e incentivo constantes e às minhas filhas Júlia e Mariana pelo carinho e paciência nos momentos mais difíceis.

À Inoxcolor – Aços Inoxidáveis Coloridos Ltda pelo incentivo e fornecimento de amostras.

À Fapemig pelo auxílio concedido para o treinamento e realização dos experimentos na University of California /Berkeley.

A todos que acreditaram.

SUMÁRIO

| | |
|--|-----------|
| 1. INTRODUÇÃO..... | 01 |
| 2. OBJETIVOS..... | 03 |
| 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... | 04 |
| 3.1. Coloração de Aços Inoxidáveis por Interferência..... | 04 |
| 3.1.1. Formação do filme de interferência..... | 05 |
| 3.1.2. Estrutura do filme de interferência..... | 07 |
| 3.1.3. Comportamento do filme de interferência..... | 09 |
| 3.1.3.1. Resistência à corrosão..... | 09 |
| 3.1.3.2. Resistência ao calor..... | 11 |
| 3.1.3.3. Resistência ao desgaste..... | 11 |
| 3.1.3.4. Formabilidade..... | 13 |
| 3.2. Porosidade de Filmes Finos..... | 13 |
| 3.2.1. Influência da porosidade nas propriedades de filmes finos..... | 14 |
| 3.2.2. Métodos de determinação da porosidade em filmes finos..... | 15 |
| 3.3. Caracterização de Filmes Finos por MEVAR e MFA..... | 16 |
| 3.4. Propriedades Mecânicas de Conjugados..... | 20 |
| 4. METODOLOGIA..... | 26 |
| 4.1. Materiais..... | 26 |
| 4.2. Caracterização Física, Química e Morfológica dos Filmes de Interferência..... | 26 |
| 4.2.1. Difração de raios-X..... | 27 |
| 4.2.2. Espectroscopia de emissão ótica por centelhamento..... | 27 |
| 4.2.3. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho utilizando transformada de Fourier..... | 28 |

| | |
|---|-----------|
| 4.2.4. Microscopia eletrônica de varredura de alta resolução..... | 28 |
| 4.3. Análise Morfológica dos Filmes de Interferência..... | 28 |
| 4.3.1. Nanoporosidade..... | 29 |
| 4.3.2. Nanorugosidade..... | 30 |
| 4.4. Determinação das Propriedades Mecânicas dos Conjugados..... | 31 |
| 4.4.1. Ensaio de penetração instrumentada..... | 31 |
| 4.4.2. Nanoriscamento..... | 33 |
| 4.4.3. Resistência ao desgaste por abrasão..... | 34 |
| 4.5. Tratamentos Térmicos..... | 34 |
| 4.6. Análise Estatística..... | 35 |
| 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 36 |
| 5.1. Características Físicas, Químicas e Morfológicas dos Filmes de Interferência..... | 36 |
| 5.1.1. Estrutura e composição química dos filmes..... | 36 |
| 5.1.2. Espessura dos filmes..... | 39 |
| 5.1.3. Influência da espessura nas propriedades mecânicas dos conjugados..... | 43 |
| 5.1.3.1. Resistência mecânica..... | 43 |
| 5.1.3.2. Resistência ao desgaste..... | 45 |
| 5.2. Morfologia dos Filmes de Interferência..... | 46 |
| 5.2.1. Nanoporosidade..... | 46 |
| 5.2.2. Nanorugosidade..... | 58 |
| 5.2.3. Correlação dos parâmetros morfológicos..... | 63 |
| 5.3. Propriedades Mecânicas dos Conjugados..... | 67 |
| 5.3.1. Comportamento mecânico..... | 67 |
| 5.3.2. Influência da porosidade no comportamento mecânico..... | 75 |
| 5.3.3. Resistência ao nanoriscamento..... | 77 |

| | |
|--|-----------|
| 5.3.4. Resistência ao desgaste..... | 79 |
| 5.4. Efeito do Tratamento Térmico na Morfologia e na Resistência Mecânica dos Filmes de Interferência | 80 |
| 5.4.1. Nanoporosidade..... | 80 |
| 5.4.2. Nanorugosidade..... | 84 |
| 5.4.3. Propriedades mecânicas..... | 84 |
| 5.4.3.1. <i>Influência do tratamento térmico no comportamento mecânico</i> | 84 |
| 5.4.4. Estrutura e composição química dos filmes tratados termicamente..... | 88 |
| 6. CONCLUSÕES..... | 90 |
| 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS..... | 92 |
| 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 93 |

LISTA DE FIGURAS

| | | |
|--------------------|---|----|
| Figura 3.1. | Filme fino de polisilício (a) Imagem de MEVAR, ampliação nominal: 100 000 X; (b) Imagem de MFA com medida de rugosidade, varredura de 1 μm^2 | 17 |
| Figura 3.2. | Representação esquemática do ensaio de nanoriscamento realizado em MFA utilizando uma sonda de diamante. | 20 |
| Figura 3.3. | Diagrama esquemático dos componentes básicos de um sistema de penetração instrumentada, ISO/FDIS14577- 4 (2002). | 22 |
| Figura 3.4. | Curva Força-Deslocamento típica de um ciclo carga-descarga em um ensaio de penetração instrumentada. | 23 |
| Figura 4.1. | Diagrama esquemático da construção do diâmetro de Feret. | 30 |
| Figura 4.2. | Representação esquemática da força aplicada versus a profundidade atingida pelo penetrador. | 32 |
| Figura 5.1. | Difratograma de raios-X típico de uma amostra de filme de interferência extraído do aço colorido em dourado. | 36 |
| Figura 5.2. | Morfologia típica da superfície de filme de coloração por interferência. MEVAR. Ampliação original 300 000 X. | 37 |
| Figura 5.3. | Espectro FTIR de absorbância na região do infravermelho de amostras do substrato e de filme de coloração por interferência. | 39 |
| Figura 5.4. | Perfis de profundidade por EEOC de filmes de coloração por interferência. | 40 |
| Figura 5.5. | Curvas força-deslocamento para o substrato e amostras coloridas por interferência. EPI, obtidas por EPI com uma carga de 5 mN. | 43 |

- Figura 5.6.** Imagens típicas de MEVAR da superfície de amostras de aços inoxidáveis coloridos em dourado por processo eletroquímico em densidade de corrente de $0,4 \text{ A/dm}^2$ com tamanhos de pulsos de (a) um, (b) dois; (c) três e (d) quatro segundos.
Ampliação original: 100 000 X. 47
- Figura 5.7.** Imagens típicas de MEVAR da superfície de amostras de aços inoxidáveis coloridos em dourado por processo eletroquímico em densidade de corrente de $0,5 \text{ A/dm}^2$ com tamanhos de pulsos de (a) um, (b) dois; (c) três e (d) quatro segundos.
Ampliação original: 100 000 X. 48
- Figura 5.8.** Imagens típicas de MEVAR da superfície de amostras de aços inoxidáveis coloridos em dourado por processo eletroquímico em densidade de corrente de $0,6 \text{ A/dm}^2$ com tamanhos de pulsos de (a) um, (b) dois; (c) três e (d) quatro segundos.
Ampliação original: 100 000 X. 49
- Figura 5.9.** Distribuição de frequência do diâmetro de poros de filmes de coloração por interferência obtidos com os pulsos P1, P2, P3 e P4, nas densidades de corrente de $0,4$ (a) $0,5$, (b) e $0,6 \text{ A/dm}^2$ (c). 53
- Figura 5.10.** Distribuição de frequência do diâmetro de poros de filmes de coloração por interferência obtidos nas densidades de corrente C4, C5 e C6 para os pulsos de tamanhos iguais a um (a), dois (b), três (c) e quatro (d) segundos.. 55
- Figura 5.11.** Distribuição de frequência dos diâmetros de poros de filmes de coloração por interferência obtidos nas condições de alta (6/4) e baixa porosidade (4/1)..... 57
- Figura 5.12.** Efeito do tamanho da varredura na medida de $R_q(\text{nm})$ 59
- Figura 5.13.** Imagens de MFA de filmes de coloração por interferência obtidos em níveis de baixa (a) e alta porosidade (b). 61

| | |
|---|----|
| Figura 5.14. Curvas de DPE das imagens de MFA de filmes de interferência para dois níveis de porosidade: baixa (4/1) e alta (6/4) nanoporosidade. | 62 |
| Figura 5.15. Matriz de correlação dos parâmetros morfológicos. | 64 |
| Figura 5.16. Curvas força-deslocamento obtidas por EPI em amostras de aço colorido com alta (vermelha) e baixa porosidade (preta) e no substrato (verde), nas cargas indicadas. | 67 |
| Figura 5.17. Imagens de MFA típicas de marcas de penetrações realizadas em EPI, utilizando penetrador Berkovich e carga de 5 mN, nos conjugados de alta (a) e baixa porosidades (b) e no substrato (c) Varredura de (6x6) μm^2 | 69 |
| Figura 5.18. Imagens de MEV típicas de penetrações obtidas em ensaios de penetração instrumentada utilizando penetrador Berkovich e carga de 1N no conjugado de baixa porosidade (a) e no substrato (b). Ampliação original: 2 000 X. | 71 |
| Figura 5.19. Efeito da porosidade do filme de coloração por interferência, expressa como % de área porosa (a) e diâmetro médio de poros (b), na dureza universal obtida numa profundidade de penetração de 25 nm. | 76 |
| Figura 5.20. Imagens de MFA das superfícies submetidas a nanoriscamento: (a) substrato, (b) filme de coloração de baixa porosidade, (c) e (d) filme de coloração de altas porosidades. | 78 |
| Figura 5.21. Número de ciclos abrasivos necessários para remoção completa de filmes de coloração por interferência em doze níveis de porosidade. | 79 |

- Figura 5.22.** Imagens típicas de MEVAR de filmes de coloração por interferência tratados termicamente a 150°C: (a) amostra sem tratamento, (b) 2 h; (c) 4 h, (d) 16 h, (e) 64 h e (f) 256 h.
Ampliação original: 100 000X. 81
- Figura 5.23.** Morfologia do filme de coloração por interferência após tratamento térmico a 150°C por 2 horas (a) e 256 horas (b).
Ampliação original: 300 000X. 82
- Figura 5.24.** Distribuição de frequência percentual de diâmetro de poros de filmes de coloração por interferência antes e após tratamento térmico a 150°C por tempos de 0, 2, 4, 16, 64 e 256 horas. 83
- Figura 5.25** Efeito do tratamento térmico no comportamento nanomecânico de amostras de aço inoxidável colorido em dois níveis porosidade. 85
- Figura 5.26.** Resistência ao desgaste de chapa industrial de aço inoxidável colorido submetido a tratamento térmico por 2, 4, 16, 64 e 256 horas. 87
- Figura 5.27.** Espectros FTIR de absorbância na região do infravermelho de filmes de coloração por interferência antes e após tratamento térmico a 150°C por tempos de 2, 4, 16, 64 e 256 horas. 88
- Figura 5.28.** Variação da quantidade de água de coordenação com o tempo de tratamento térmico do filme de coloração por interferência. 89

LISTA DE TABELAS

| | | |
|----------------------|---|----|
| Tabela III.1. | Efeito de poros nas propriedades físicas dos filmes finos. | 15 |
| Tabela IV.1. | Delineamento experimental utilizado para obtenção dos filmes com diferentes porosidades. | 29 |
| Tabela V.1. | Espessuras (nm) dos filmes de coloração por interferência obtidos por perfis de profundidade de EEOC. | 42 |
| Tabela V.2. | Dureza universal (DU), módulo de elasticidade (E), trabalho total elástico-plástico (W_{total}) e índice de plasticidade (H/E) de amostras coloridas por interferência. EPI 5 mN. | 44 |
| Tabela V.3. | Profundidade máxima de penetração (p_{max}) e diferença percentual entre este parâmetro nas amostras coloridas por interferência e no substrato, $100(p_{am} - p_{sub})/p_{sub}$. EPI 5 mN. | 45 |
| Tabela V.4. | Número de ciclos abrasivos de amostras de aço inoxidável colorido em marrom azul, dourado e verde em ensaios de resistência ao desgaste, utilizando papel abrasivo de CrO_3 0,5 μm a 30N. | 45 |
| Tabela V.5. | Diâmetro médio de poros (nm) na superfície de amostras de filmes de interferência obtidos nos doze tratamentos delineados. | 51 |
| Tabela V.6. | Porcentagem de área porosa na superfície de amostras de filmes de interferência obtidos nos doze tratamentos delineados. | 51 |
| Tabela V.7. | Número total de poros na superfície de amostras de filmes de interferência obtidos nos doze tratamentos delineados. | 51 |
| Tabela V.8. | Nanorugosidade, R_q (nm), determinada por MFA na superfície de amostras de filmes de coloração por interferência obtidos nos doze tratamentos delineados. | 58 |

| | |
|--|----|
| Tabela V.9. Dureza universal (DU), módulo de elasticidade (E), energia de deformação total elástico-plástica (W_{total}) do substrato e dos conjugados com filmes nos níveis de porosidade mais baixo (4/1) e mais alto (6/4), determinados com uma carga de 5 mN. | 72 |
| Tabela V.10. Dureza universal (DU), módulo de elasticidade (E), energia de deformação total elástico-plástica (W_{total}) do substrato e dos conjugados com filmes nos níveis de porosidade mais baixo (4/1) e mais alto (6/4), determinados com uma carga de 10 mN. | 73 |
| Tabela V.11. Dureza universal (DU), módulo de elasticidade (E), energia de deformação total elástico-plástica (W_{total}) do substrato e dos conjugados com filmes nos níveis de porosidade mais baixo (4/1) e mais alto (6/4), determinados com uma carga de 20 mN. | 73 |
| Tabela V.12. Dureza universal (DU), energia de deformação total elástico-plástica (W_{total}) do substrato e dos conjugados com filmes nos níveis de porosidade mais baixo (4/1) e mais alto (6/4), determinados com uma carga de 0,2 mN. | 73 |
| Tabela V.13. Diferença percentual da profundidade máxima de penetração nas amostras coloridas de alta (6/4) e baixa (4/1) porosidades em relação ao substrato para cargas indicadas. | 74 |
| Tabela V.14. Resistência ao nanoriscamento de filmes coloridos por interferência nos níveis de porosidade 4/1, 4/4 e 6/4. | 77 |
| Tabela V.15. Influência do tratamento térmico na área porosa, diâmetro médio e número total de poros na superfície de filmes de coloração tratados a 150°C nos tempos indicados. | 83 |

| | |
|---|----|
| Tabela V.16. Rugosidade média quadrática (R_q) em amostras dos filmes de coloração de baixa (4/1) e alta (6/4) porosidades, antes e após tratamento térmico a 150°C por 256 horas. | 84 |
| Tabela V.17. Efeito do tratamento térmico na dureza universal (DU), no módulo de elasticidade (E) e na energia da deformação total elástico-plástica (W_{total}) para amostras dos filmes de coloração por interferência nos níveis de porosidade mais baixa (4/1) e mais alta (6/4), determinados com carga de 5 mN. | 86 |
| Tabela V.18. Efeito do tratamento térmico na profundidade (nm) de nanoriscos em filmes de interferência nos níveis de porosidade 4/1 e 6/4. | 87 |

LISTA DE NOTAÇÕES

| | |
|---|---|
| M | Elemento de liga presente no aço inoxidável |
| M^{z+} | Cátion metálico |
| e₀⁻ | Elétron |
| M_pCr_qO_r | Filme de interferência |
| MEV | Microscopia eletrônica de varredura |
| EDS | Espectroscopia por energia dispersiva |
| MEVAR | Microscopia eletrônica de varredura de alta resolução |
| MET | Microscopia eletrônica de transmissão |
| MFA | Microscopia de força atômica |
| EEOC | Espectroscopia de emissão óptica por centelhamento |
| Auger | Microscopia de elétrons Auger |
| FTIR | Espectroscopia de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier |
| DPE | Densidade de potência espectral |
| PSD | <i>Power spectral density</i> |
| R_q | Rugosidade média quadrática |
| RMS | Rugosidade média quadrática |
| PVD | Deposição física de vapor |
| EPI | Ensaio de penetração instrumentada |
| DU | Dureza universal |
| E | Módulo de elasticidade |
| E_r | Módulo de elasticidade reduzido |
| S | Rigidez de contato |
| ν | Coefficiente de Poisson |
| ν_i | Coefficiente de Poisson do penetrador |
| E_i | Módulo de elasticidade do diamante |
| W_{total} | Trabalho realizado na deformação elástico-plástica. |

| | |
|----------------------|--|
| FD | Força-deslocamento |
| P₁ | Profundidade de penetração da deformação total elástico-plástica |
| P₂ | Profundidade de penetração da deformação plástica |
| P₃ | Profundidade de penetração da deformação elástica |
| H/E | Índice de plasticidade |

RESUMO

Neste trabalho, várias técnicas experimentais foram empregadas no estudo de filmes de coloração por interferência depositados sobre a superfície de aços inoxidáveis ABNT 304 por processo eletroquímico de corrente pulsada, desenvolvido na Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais – Cetec. Foi avaliada a influência da espessura dos filmes de interferência nas propriedades mecânicas do conjugado, da corrente e do tamanho do pulso durante a eletrodeposição na morfologia do filme e da porosidade do filme de interferência nas propriedades mecânicas do conjugado. Foram também avaliados os efeitos do tratamento térmico a 150°C por até 256 horas nas características físicas, químicas e morfológicas do filme de interferência e nas propriedades mecânicas do conjugado. Constatou-se que os filmes de coloração por interferência são constituídos principalmente de óxido de cromo na forma hidratada e apresentam características de estrutura amorfa com a presença de poros nanométricos. A eletrodeposição dos filmes de interferência na superfície de aços inoxidáveis modifica o comportamento mecânico do substrato, formando conjugados mais macios que o mesmo. Os conjugados formados com filmes mais espessos são os mais macios, porém apresentam maior resistência ao desgaste. A morfologia dos filmes de interferência é afetada principalmente pelo tamanho dos pulsos no processo de coloração por corrente pulsada, sendo que pulsos de menor duração formam filmes mais compactos. Observou-se também que a dureza dos conjugados decresce linearmente com a porcentagem de área porosa e com o diâmetro médio de poros no filme de interferência. O tratamento térmico a 150°C promove uma perda gradativa da água presente no filme de interferência, diminuição da porcentagem de área porosa e do diâmetro médio de poros e aumento da resistência ao desgaste do conjugado. Após 256 horas de tratamento a 150°C, foi observado um aumento de dureza e diminuição do módulo de elasticidade dos conjugados, acarretando redução de seu índice de plasticidade (H/E).

ABSTRACT

In this work, various experimental techniques were employed to study colored interference films deposited on the surface of AISI 304 stainless steel by an electrochemical pulsed current process developed at Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais – Cetec. The influence of the film thickness on the mechanical properties of the coating-substrate system, of the current and pulse size applied during electrodeposition, on the morphology of the film and of its porosity on the mechanical properties of the composite layer, were evaluated. The effects of heat treatment on the colored steel at 150 °C for 256 hours were also evaluated, in terms of the physical, chemical and morphological characteristics of the interference film and of the mechanical properties of the composite systems. It has been observed that colored interference films are constituted mainly by hydrate chromium oxide exhibiting characteristics of an amorphous structure containing nanometric pores. The electrodeposition of the interference films on the surface of stainless steels modifies the mechanical behavior of the substrate, giving rise to composite systems that are softer than it. The coated system formed by thicker films are the softest, but present higher wear resistance. The morphology of the interference films is affected mainly by the pulse duration in the coloring process, more compact films being formed by shorter pulses. It has also been observed that the hardness of the composite system decreases linearly with the percentage of porous area and the average pore diameter of the interference film. Heat treatment at 150 °C leads to a loss water in the interference film, a decrease in the porous area and on the average pore diameter and an increase in the wear resistance of the composite system. After 256 hours at 150 °C, an increase in hardness and a decrease in the elastic modulus of the composite system were observed, leading to a decrease of their plasticity index (H/E).

1. INTRODUÇÃO

A deposição de filmes finos na superfície dos materiais tornou-se de uso corrente em uma série de tecnologias, que incluem desde a produção de circuitos integrados e cabeçotes magnéticos ao desenvolvimento de biosensores e materiais biocompatíveis. Dentre as várias técnicas de produção de filmes finos, a eletrodeposição tem se revelado como uma das mais promissoras, devido principalmente a seu baixo custo e eficiência.

Aços inoxidáveis podem ser coloridos, para fins decorativos, pela eletrodeposição de filmes de interferência em sua superfície. As cores são produzidas pelo fenômeno de interferência luminosa, associado ao aumento da espessura do filme natural de óxido de cromo que reveste estes materiais. Este fenômeno propicia a separação da luz incidente em vários comprimentos de onda, gerando uma seqüência básica de cores espectrais: bronze, marrom, azul, dourado, vermelho e verde, quando a espessura do filme de óxidos varia aproximadamente entre 100 e 400 nm. Este processo de coloração não envolve pintura, pigmentos ou tintas e, por isso, as cores não são alteradas pelos raios ultravioleta da radiação solar.

O estudo da estrutura de filmes finos é de grande importância para a compreensão dos mecanismos das reações que ocorrem durante seu crescimento e para o desenvolvimento de novos produtos e processos. Entretanto, a informação disponível na literatura sobre as características estruturais dos filmes de coloração por interferência e suas propriedades é escassa. Uma das maiores dificuldades no trabalho de caracterização é a extração deste filme, devido à sua alta aderência ao substrato.

Neste trabalho foram estudados os filmes de interferência depositados na superfície de chapas de aço inoxidável ABNT 304, utilizando um processo eletroquímico de coloração por corrente pulsada desenvolvido na Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais - Cetec e licenciado para a empresa Inoxcolor – Aços Inoxidáveis Coloridos Ltda. Chapas produzidas em escala industrial, fornecidas pela Inoxcolor nas cores marrom, azul, dourado e verde, foram empregadas para caracterização física, química e morfológica dos filmes de interferência. Chapas coloridas em dourado foram também utilizadas para avaliação do efeito do aquecimento a 150°C nas

características do filme de coloração. Amostras de aço inoxidável colorido em dourado, produzidas em laboratório, em condições operacionais especiais para obtenção de filmes de interferência com diferentes morfologias, foram utilizadas para estudo do efeito da morfologia no comportamento do filme de interferência.

A caracterização dos filmes de coloração por interferência foi realizada utilizando um conjunto de técnicas espectroscópicas e de observação, tais como espectroscopia de emissão ótica por centelhamento, espectroscopia na região do infra-vermelho utilizando transformada de Fourier, microscopia eletrônica de varredura de alta resolução e microscopia de força atômica. Foram também estudadas algumas importantes características mecânicas dos filmes, tais como dureza e módulo de elasticidade, a partir de ensaios de penetração instrumentada e de resistência ao desgaste. Por fim, procurou-se estabelecer correlações empíricas entre os parâmetros morfológicos e as propriedades mecânicas dos filmes de coloração por interferência eletrodepositados na superfície de aços inoxidáveis.

2. OBJETIVOS

Este estudo teve como objetivo principal a caracterização dos filmes de coloração por interferência depositados sobre a superfície de aços inoxidáveis ABNT 304 por processo eletroquímico de corrente pulsada, desenvolvido na Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais – Cetec. Além da caracterização física, química e morfológica destes filmes e da avaliação das propriedades mecânicas do conjugado, foram abordadas as seguintes questões específicas:

- Influência da espessura do filme de coloração nas propriedades mecânicas do conjugado;
- Influência da corrente e do tamanho do pulso durante a eletrodeposição na morfologia do filme de coloração;
- Influência da porosidade do filme de coloração nas propriedades mecânicas do conjugado;
- Efeito do tratamento térmico a 150°C por até 256 horas nas características físicas, químicas e morfológicas do filme de coloração e nas propriedades mecânicas do conjugado.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Coloração de Aços Inoxidáveis por Interferência

O aumento da espessura do filme passivo de óxidos na superfície do aço inoxidável resulta no aparecimento de cores de interferência. Diferentes métodos para crescimento deste filme vem sendo estudados há bastante tempo e vão desde os tratamentos térmicos por simples têmpera ao ar ou em banho de sais fundidos (Piddock *et al.*, 1983; Junqueira *et al.*, 1996) até os processos químicos de imersão em soluções aquecidas fortemente oxidantes e subsequente tratamento catódico para endurecimento ou fixação do filme (Evans *et al.*, 1973; Junqueira *et al.*, 1993). No entanto, apenas estes últimos resultaram no desenvolvimento de produtos comerciais e geração de patentes (Hart, 1970; Evans *et al.*, 1972).

Mais recentemente, novos processos para coloração eletroquímica em soluções oxidantes têm sido estudados, por apresentarem vantagens em termos econômicos e ambientais (Ogura *et al.*, 1993; Junqueira *et al.*, 1997). A eletrodeposição de filmes de coloração em aços inoxidáveis possibilita um maior controle sobre o processo, o que resulta na obtenção de cores mais homogêneas do que o produto obtido pela coloração por processo químico (Sone *et al.*, 1991). Seguindo esta direção, a Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais – Cetec, desenvolveu um novo processo eletroquímico de coloração de aços inoxidáveis por corrente pulsada em soluções oxidantes, que pode ser conduzido à temperatura ambiente (Cetec, 1999). O desenvolvimento deste processo incluiu a otimização dos parâmetros operacionais em escala de laboratório e, numa segunda etapa, a sua transposição para a escala industrial, quando a tecnologia foi transferida para a empresa Inoxcolor – Aços Inoxidáveis Coloridos Ltda. Esta empresa de pequeno porte foi exclusivamente licenciada pelo Cetec para utilizar esta tecnologia, sendo responsável pelo lançamento do novo produto, o aço inoxidável colorido, no mercado nacional. Atualmente, a Inoxcolor é a única empresa no País que fabrica o aço inoxidável colorido.

As cores obtidas pelo processo de coloração eletroquímica resultam do crescimento de um filme transparente na superfície da chapa de aço inoxidável que, ao ser iluminado com a luz ambiente, provoca interferências construtivas e destrutivas, dando origem ao aparecimento de cores espectrais. Este fenômeno é o mesmo que colore

bolhas de sabão, películas de óleo ou de ar. Uma seqüência básica de cores - bronze, marrom, azul, dourado, vermelho e verde, pode assim ser produzida, variando-se a espessura da camada de óxidos. Uma vez que este processo não envolve pintura, pigmentos ou tintas, as cores não são alteradas pela radiação ultravioleta, o que lhes confere permanência da aparência original (Evans, 1977).

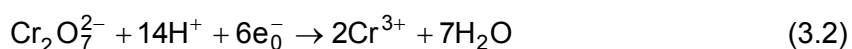
O acabamento proporcionado pela coloração dos aços inoxidáveis em uma ampla faixa de cores, combinado com as diferentes texturas que podem ser produzidas na superfície do material, transformam este metal em um produto arquitetônico de elevado conteúdo artístico. Assim, o aço inoxidável colorido tem sido muito utilizado em monumentos de praças públicas, mobiliário urbano e revestimentos de elegantes edifícios, possibilitando uma atmosfera moderna e um clima futurístico no meio urbano. Além disso, a utilização de máscaras durante o processo de coloração dá origem a uma infinidade de combinações de cores e acabamentos em uma mesma superfície, possibilitando a utilização do material na confecção de placas comemorativas com gravações e na preparação de produtos decorativos de grande conteúdo artístico (Junqueira *et al.*, 2001).

3.1.1. Formação do filme de interferência

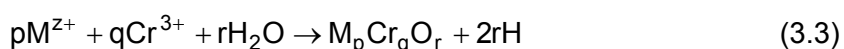
Os mecanismos de formação de filmes de coloração por interferência na superfície de aços inoxidáveis, a partir da imersão em soluções oxidantes, foram extensivamente estudados por Evans (1977). Com base em medidas de perda de massa e de espessura do filme, este autor postulou que o filme é formado por reações de dissolução e precipitação. Basicamente ocorrem duas reações eletroquímicas simultâneas. A primeira é a dissolução anódica (equação 3.1) da superfície do aço inoxidável, onde M e M^{Z+} representam os elementos de liga presentes no aço, por exemplo Fe, Cr, Ni, Mn e seus respectivos íons formados durante a dissolução, tais como Fe^{3+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , etc.



Na segunda reação (equação 3.2) ocorre a redução de Cr(VI) para Cr(III).



Evans (1977), sugeriu ainda que a concentração do cromo trivalente produzido na dissolução anódica e o produzido catodicamente, atinge um valor crítico até a saturação no óxido de cromo presente no filme. Os íons metálicos formados pelas duas reações acima são hidrolizados conforme a reação representada pela equação 3.3, resultando na formação do filme de interferência $\text{M}_p\text{Cr}_q\text{O}_r$.



Em seu trabalho experimental, Evans (1977) notou que o aumento da espessura do filme era acompanhado de decréscimo de peso do substrato, o que o levou a concluir que o filme não atuava como barreira contra a dissolução do substrato. A partir de imagens de microscopia eletrônica de transmissão, concluiu que o filme colorido por interferência é muito poroso (densidade de poros $\sim 10^{11} \text{ cm}^{-3}$) e que a porosidade não variava com a espessura do filme. Densidades de poros da mesma ordem de grandeza, entre $1,4 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ e $6,8 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$, foram determinadas por Junqueira *et al.* (1997) por microscopia eletrônica de varredura de alta resolução em filmes de coloração em dourado, antes e após a etapa de fixação dos mesmos.

Com base nas evidências acima Evans (1977) propôs um modelo onde o filme se comportaria como uma membrana porosa, que propiciava a difusão dos produtos resultantes da dissolução do aço na fase líquida sob um gradiente de concentração na interface filme/solução. Uma vez iniciada a nucleação do filme, a dissolução anódica prosseguia na base dos poros. Como não eram formados sítios novos de dissolução anódica e a dissolução prosseguia nos já existentes, o mesmo autor supôs que os produtos de dissolução estavam sendo removidos pela solução de coloração que penetrava nos poros. Já os sítios catódicos estariam na camada mais externa do filme em formação. Uma vez que a reação catódica envolve alto consumo de íons hidrogênio para cada cromo trivalente produzido, a solução na camada limite estaria com valores de pH mais elevados que o da solução de coloração. Esta condição

possibilitaria a ocorrência da nucleação e crescimento do filme, já que na condição de alta acidez da solução de coloração, o autor acreditava que seria improvável a formação do filme.

Ainda com base em suas observações ao microscópio eletrônico de transmissão, Evans (1977), concluiu que os poros no filme coincidiam com os sítios ativos e que o filme estava confinado às áreas onde a dissolução anódica não estivesse ocorrendo.

3.1.2. Estrutura do filme de interferência

As espessuras dos filmes de coloração por interferência foram investigadas por diferentes autores (Evans *et al.*, 1973; Naylor, 1950) utilizando a técnica de espectrofotometria de refletância. Com base no índice de refração do filme, estes autores verificaram que a espessura do mesmo aumenta com o tempo da coloração, atingindo valores de 50 nm para a primeira cor formada, marron claro, chegando até 380 nm para o filme mais espesso, ou seja o de coloração verde. Valores próximos da espessura para filmes com diferentes cores foram encontrados por Furneaux *et al.* (1981) ao observar seções de 5 μm preparadas por ultramicrotomia, em microscópio eletrônico de transmissão de amostras de aços inoxidáveis coloridos por interferência. Junqueira *et al.* (1998), utilizando perfis de concentração obtidos por espectroscopia Auger, determinaram a espessura de filmes de coloração em dourado e verde, obtidos por processo químico, tendo encontrado os valores 300 e 400 nm, respectivamente.

O arranjo atômico dos filmes foi inicialmente investigado por difração de raios-X de amostras de filmes isolados do substrato, não tendo sido observado nenhum pico de difração (Evans *et al.*, 1973), indicando portanto que estes não possuíam ordenamento atômico de longo alcance, ou seja, eram amorfos. Reforçando esta evidência, os autores observaram figuras de difração de elétrons do filme extraído que mostravam anéis alargados que foram atribuídos à presença de cristalitos de dimensões muito reduzidas na estrutura do filme. No mesmo trabalho, os autores mencionam análises por espectroscopia de infravermelho revelando duas bandas de absorção bem evidentes que pareciam estar associadas com vibrações da rede ou com água de coordenação presente no filme. Por esta mesma técnica foram também observadas fortes bandas de absorção atribuídas a Cr_2O_3 e $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, sendo que nenhuma

absorção foi verificada para Fe_3O_4 . Com base nestas evidências, Evans *et al.* (1973) sugeriram que o filme teria uma estrutura de espinélio representada provavelmente por: $(\text{CrFe})_2\text{O}_3(\text{FeNi})\text{O}_x\text{H}_2\text{O}$.

A porosidade do filme foi também estudada por microscopia eletrônica de transmissão por Evans *et al.* (1973) que observou um tamanho médio de poros de 10 a 20 nm e uma densidade da ordem de 10^{15} m^{-3} , levando a uma fração de área ocupada por poros da ordem de 20 a 30%. Posteriormente, a partir de técnica de erosão por um feixe iônico ("ion etching") este mesmo autor observou que o tamanho e a densidade de poros era constante em todo o filme e era independente da espessura do filme. Com base nestas evidências, Evans *et al.* (1973), propuseram um modelo onde os poros teriam paredes paralelas, ou seja, o filme seria basicamente constituído de poros de paredes paralelas e perpendiculares ao substrato. Furneaux *et al.* (1981), a partir de observações ao MET de seções de $5 \mu\text{m}$, também constataram a natureza porosa do filme, mas observaram uma rede tortuosa de poros e não a estrutura simplificada de poros passantes com paredes paralelas proposta por Evans *et al.* (1973). Furneaux *et al.* (1981) constataram ainda que o filme era formado de cristalitos na faixa de 6 a 14 nm, o que se insere na faixa de tamanho encontrada por Evans *et al.* (1973), de 10 a 20 nm. Já Ogura *et al.* (1993), utilizando um método eletroquímico para obtenção de filmes coloridos por interferência e caracterizando-os pela técnica de microscopia de tunelamento de elétrons relataram que o referido filme era constituído de cristalitos de 5 a 10 nm e de poros da ordem de 5 nm de diâmetro.

A composição química do filme extraído, determinada por absorção atômica, indicou que o filme era constituído de 19,6% Cr, 11,7% Fe e 2,1% Ni. Já resultados de microsondagem eletrônica do filme sem separação da matriz indicaram a composição de 21,3% Cr, 11,5% Fe e 6,3% Ni (Evans, *et al.*, 1973).

Análises do mesmo filme realizadas por Ansell *et al.* (1978) por espectroscopia de elétrons Auger/ XPS, para maior detalhamento das observações acima, revelaram que o cromo estava presente no filme em diferentes estados de oxidação: Cr III, Cr IV/V e Cr VI, e estava na forma hidratada. Utilizando esta mesma técnica, Sone *et al.* (1991) obtiveram perfis de concentração de filmes de interferência coloridos em dourado por métodos químico e eletroquímico. Estes autores mostraram que ambos os filmes são constituídos principalmente de Fe, Cr e O, sendo que no filme obtido por processo

eletroquímico o teor de cromo era maior e este elemento tinha uma distribuição mais uniforme.

3.1.3. Comportamento do filme de interferência

3.1.3.1 Resistência à corrosão

Pesquisas realizadas no INCO (International Nickel Limited) Research and Development Centre em Birmingham, na Inglaterra, foram relatadas por Blower *et al.* (1974), referentes a ensaios em campo de exposição atmosférica e ensaios acelerados em laboratório para filmes coloridos por processo químico. Os ensaios de campo foram realizados em atmosferas urbana, industrial e marinha. Após seis anos os painéis de aço inoxidáveis coloridos e não fixados, bem como os não coloridos, expostos em atmosfera urbana, apresentaram os primeiros sinais de corrosão. Já no ambiente marinho estes sinais foram detectados após vinte meses de exposição. Para os painéis coloridos e fixados as primeiras manchas de corrosão apareciam em maiores tempos de exposição quando comparados com os painéis de aço sem coloração. Os resultados dos ensaios acelerados em câmara de névoa salina por 24 horas mostraram com clareza uma incidência bem maior de manchas de corrosão nos aços inoxidáveis sem tratamento de coloração.

Resultados de exposição atmosférica de aços inoxidáveis coloridos por processo eletroquímico foram apresentados por Kuriyama *et al.* (1991). Nenhuma alteração foi constatada por tempo de exposição de dois anos em atmosferas industrial e marinha. O produto foi também testado em câmara acelerada de névoa salina por 500 horas, juntamente com amostras de alumínio anodizado e aço colorido pelo processo químico. A análise comparativa dos resultados deste experimento indicou que o aço colorido por processo eletroquímico não sofreu alterações, enquanto que o colorido por processo químico apresentou algumas manchas e o alumínio anodizado ficou coberto de manchas de corrosão.

Chapas de aço inoxidável sem coloração e coloridas por processo eletroquímico também foram submetidas à ensaios de exposição atmosférica pelo Cetec (2001). Os experimentos foram conduzidos em ambiente urbano, em região de tráfego intenso de

veículos e em ambiente marinho de extrema agressividade, onde as amostras foram fixadas na região de arrebentação e por isso estavam sujeitas a uma nebulização contínua com a água do mar. A exposição por três anos no ambiente urbano, não mostrou nenhum sinal de corrosão ou perda de peso em todas as amostras testadas. Já a exposição no ambiente marinho por um ano, provocou o aparecimento de manchas de ferrugem, formação de pites superficiais e queda no brilho das amostras, sendo estes efeitos muito mais intensos nas amostras sem coloração. Nas amostras de aço colorido estas manchas foram completamente removidas em operação de limpeza, já nas amostras de aço sem coloração não foi possível a remoção de tais manchas. As diferenças de cor (ΔE_{cmc}) nas amostras de aço inoxidável colorido expostas no ambiente urbano foram muito baixas ($\Delta E_{cmc} < 2,0$), o que é imperceptível na inspeção visual. Já nas amostras coloridas expostas no ambiente marinho, estas diferenças foram ligeiramente maiores ($\Delta E_{cmc} = 1,7$ a $4,8$), no entanto visualmente pouco perceptíveis.

Ensaio de corrosão acelerada em câmaras de névoa salina em um tempo total de 2160 horas foram também realizados por Cetec (2001) em amostras de aço inoxidável ABNT 304 antes e após coloração por processo eletroquímico. Embora tenham ocorrido leves alterações nas cores (ΔE_{cmc} variando de 1,5 a 12,8), quase imperceptíveis na inspeção visual, não foi constatada nenhuma evidência de corrosão generalizada no metal base nas amostras de aço inoxidável colorido. Já nas amostras de aço sem coloração este efeito foi observado para amostra expostas por mais de 1000 horas, muito embora não tenha sido constatada a presença de pites profundos que chegassem a furar as chapas.

Ensaio de imersão em solução de cloreto férrico 10% por uma hora foram também realizados por Blower *et al.* (1974). Os resultados indicaram uma menor densidade de pites para os aços coloridos em relação aos não coloridos. Evidências semelhantes foram relatadas por Araújo *et al.* (1999) ao estudar a influência da espessura de filmes de coloração obtidos pelo processo eletroquímico desenvolvido pelo Cetec (Junqueira *et al.*, 1997), na resistência à corrosão por pites em solução de cloreto férrico 6%.

O efeito protetor do filme de coloração por interferência na superfície do substrato foi também constatado pelo Cetec (2002) na realização de ensaios para determinação do potencial de circuito aberto em solução de NaCl 3% de amostras de aço inoxidável

antes e após coloração em dourado por processo eletroquímico. Foi constatado que o potencial de corrosão desenvolvido ao longo do tempo de imersão é menos negativo para o aço colorido do que para o aço natural, sugerindo que o aço colorido é mais resistente à corrosão. Foi observado ainda que a queda do potencial de corrosão, verificada no início do ensaio para ambas as amostras, ocorre mais lentamente para o aço colorido, indicando uma maior proteção do substrato pelo filme de coloração por interferência. Evidências semelhantes foram constatadas por Wang *et al.* (1995) ao estudar comparativamente a evolução do potencial de corrosão de amostras de aço inoxidável antes e após coloração em solução de 0,7 M de HCl.

3.1.3.2. Resistência ao calor

O efeito do aquecimento na estabilidade das cores de aços inoxidáveis coloridos por processo químico foi também estudado por Blower *et al.* (1974). Amostras de aço colorido aquecidas em atmosfera seca por 5 semanas a 150°C apresentaram pequenas alterações de tonalidades apenas nos estágios iniciais, estabilizando-se após este tempo. Já a manutenção do mesmo tipo de amostra em água em ebulição por 28 dias não indicou alteração na tonalidade. Os autores consideraram que as pequenas alterações na tonalidade observadas nas amostras aquecidas a 150°C devem ter sido causadas pela remoção da água presente no filme colorido.

Resultados semelhantes foram obtidos por Junqueira *et al.* (1999) para aços inoxidáveis coloridos por processo eletroquímico. Estes autores realizaram tratamentos térmicos em ambiente seco a 150°C e ambiente úmido a 90°C em tempos de exposição de até 3000 horas. Os resultados encontrados mostraram ligeiras alterações das cores com os tratamentos térmicos, sendo relatadas diferenças de cor (ΔE_{cmc}) da ordem de 3,0, o que não é facilmente perceptível pela visão humana.

3.1.3.3. Resistência ao desgaste

A informação encontrada na literatura sobre resistência ao desgaste de aços inoxidáveis coloridos é pouco extensa e se restringe a ensaios não normalizados e apenas comparativos com outros materiais revestidos. Assim por exemplo, Blower *et al.* (1974) utilizaram uma borracha na forma de uma caneta acrescida de uma carga de 500g para avaliar a resistência ao desgaste dos filmes coloridos. Este dispositivo

era pressionado contra a superfície da chapa de aço colorido em movimentos de ida e volta até expor o metal base. Os resultados apresentados por estes autores indicaram que a amostra colorida e fixada é cem vezes mais resistente ao desgaste resultante destes movimentos do que a sem fixação.

Kuriyama *et al.* (1991) realizaram teste de desgaste com queda de areia (Al_2O_3 400 μm , altura da queda de 85 cm), onde compararam a resposta do aço inoxidável colorido por processo eletroquímico com alumínio anodizado. Os resultados obtidos indicaram que o aço inoxidável colorido tem uma resistência ao desgaste menor que o alumínio anodizado.

Com o objetivo de simular os esforços de abrasão a que o aço colorido estaria submetido durante os procedimentos rotineiros de limpeza deste produto, Junqueira *et al.* (1999), desenvolveram um dispositivo mecânico especial tipo roda de borracha, para medida da resistência ao desgaste resultante de esforços leves de abrasão. O sistema consiste de um disco de polietileno revestido com pano para polimento metalográfico, que durante o ensaio é continuamente embebido em uma suspensão aquosa de óxido de alumínio com granulometria nominal de 0,25 μm em água, na proporção de 1:5. Tangenciando a superfície do anel de borracha está fixado um porta-amostras, que por sua vez é conectado a um braço onde são adaptados discos metálicos com cargas variáveis, de maneira a permitir o ajuste da carga a ser empregada no ensaio de abrasão. Um conta giros adaptado no sistema registra o número de voltas do disco sobre a superfície da amostra. Durante o ensaio, o disco é pressionado contra a amostra de aço colorido sob uma carga de 137,8 gf, a uma velocidade de rotação de 100 rpm, o que resulta em um desgaste do filme que expõe o substrato na forma de uma elipse, após um número pré-estabelecido de voltas. O desgaste é medido pela área da elipse formada na superfície das amostras após um número fixo de ciclos abrasivos, ponto este selecionado na faixa de 1000 a 3800 rotações. As áreas das elipses de desgaste são medidas em um projetor de perfis. A resistência ao desgaste é dada pelo inverso da área da elipse de desgaste.

Utilizando o dispositivo acima descrito, os autores mediram a resistência ao desgaste de aços inoxidáveis coloridos por processo eletroquímico em dourado antes e após tratamento térmico a 150°C em diferentes tempos. Foi constatado que a resistência ao desgaste cresce bruscamente com o tempo do tratamento térmico, atingindo um patamar entre 100 e 200 horas, estabilizando-se em seguida para tempos de até 1000

horas.

3.1.3.4. Formabilidade

Works (1978), ao estudar propriedades de aços inoxidáveis coloridos por processo químico de imersão, concluiu que chapas de aço inoxidável colorido podem ser consideravelmente deformadas sem afetar sua aparência. O autor verificou que a cor perde ligeiramente o brilho mas sem alteração da tonalidade, quando a chapa colorida é dobrada em ângulo de até 180 graus. Observou ainda que mesmo com esta deformação não ocorre desprendimento do filme, comprovando seu alto grau de adesão ao metal base.

Resultados de ensaios Erichsen realizados por Junqueira *et al.* (2001) em aços inoxidáveis coloridos por processo eletroquímico, mostraram que o processo de coloração não altera as características de alta estampabilidade do substrato de aço inoxidável ABNT 304. Estes autores observaram ainda que não ocorreu descolamento do filme após o ensaio Erichsen.

3.2. Porosidade de Filmes Finos

A porosidade intrínseca dos filmes finos, isto é, a presença de poros submicroscópicos, resulta da incorporação de vazios que ocorrem geralmente nos processos de deposição, seja por eletrodeposição, deposição física de vapores (*physical vapor deposition* – PVD) ou pulverização (*sputtering*) (Nakahara, 1979). Estes vazios podem ser extremamente pequenos (aproximadamente 5,0 nm) e ocorrerem em uma alta densidade (10^{17} cm^{-3}), proporcionando filmes de alta porosidade (Dini, 1993).

Kutzelnigg (1961) sugere que os poros sejam classificados em duas grandes categorias de acordo com sua geometria: poros passantes e poros isolados (não passantes). No primeiro caso, os poros se estendem desde o substrato até a superfície do revestimento, deixando parte do metal base exposto. Os segundos podem começar na superfície do revestimento e não alcançarem o metal base, ou

vice-versa. O número de possibilidades de formas de poros é extenso e está disponível na classificação apresentada por Kutzelnigg (1961).

A porosidade é o principal tipo de descontinuidade presente em revestimentos eletroquímicos, as outras são trincas causadas por tensões internas e descontinuidades causadas por corrosão ou tratamentos subseqüentes, tais como desgaste dos revestimentos após a eletrodeposição. Na maior parte dos casos, a porosidade é indesejável, pois pode expor o substrato a agentes corrosivos, além de afetar negativamente a resistência mecânica, a densidade, as propriedades elétricas e as características difusionais dos revestimentos. Assim, por exemplo, poros resultantes de aquecimento (vazios de Kirkendall) podem reduzir significativamente a adesão de um revestimento. Em alguns casos, tais como em depósitos de cádmio em aços, a porosidade é desejável para purgar o hidrogênio codepositado durante a eletrodeposição, que poderá provocar fragilização do material (Dini, 1993).

O maior problema em se utilizar revestimentos protetores em meios agressivos é a possível presença de porosidade aberta nos revestimentos. Estes defeitos locais formam caminhos diretos entre os meios corrosivos e o substrato (Konyashin *et al.*, 1996). Se o revestimento é anódico em relação ao substrato (comporta-se sacrificialmente) a presença de porosidade aberta não é um parâmetro crítico, porque a proteção catódica do substrato está garantida. Se o revestimento é catódico em relação ao substrato, os defeitos levam a um rápido ataque galvânico localizado, ocasionando a corrosão por pites do substrato (Creus *et al.*, 2000).

3.2.1. Influência da porosidade nas propriedades de filmes finos

Qualquer material contendo poros ou vazios está sujeito à degradação de suas propriedades. O comportamento mecânico em tração de um material com porosidade pré-existente é caracterizado por grandes decréscimos em sua resistência mecânica e ductilidade com o aumento do nível de porosidade. De fato, a fratura dúctil em metais e ligas é freqüentemente associada ao resultado da nucleação e agrupamento de vazios ou cavidades (Dini, 1993).

A presença de poros tem grande influência sobre as propriedades físicas dos filmes finos (Nakahara, 1979). Na Tabela III.1 estão listados alguns dos efeitos dos poros nas propriedades dos filmes finos (Nakahara, 1979).

Tabela III.1. Efeito de poros nas propriedades físicas dos filmes finos.

| Propriedades Físicas | Efeito de poros |
|-----------------------------|---|
| Propriedades Mecânicas | Diminuição da ductilidade |
| | Fragilização por hidrogênio |
| | Redução do módulo de elasticidade |
| | Decréscimo da adesão |
| Propriedades elétricas | Aumento da resistividade |
| Corrosão | Redução da resistência à corrosão (poros passantes) |

3.2.2. Métodos de determinação da porosidade em filmes finos

Os métodos para determinação da porosidade em revestimentos podem ser divididos em quatro categorias:

1. métodos que tornam os poros visíveis para exame e contagem; isto inclui a detecção *in situ* de produtos visíveis de corrosão, por radiografia e exame de revestimentos removidos do substrato.
2. medidas numéricas diretas do índice de porosidade de uma amostra, nas quais estão os métodos eletroquímicos.
3. técnicas microscópicas que permitem observação direta de poros passantes e isolados.
4. determinações indiretas de poros passantes e isolados a partir de medidas de densidade.

Os métodos eletroquímicos, por fornecerem respostas rápidas e precisas e serem relativamente não destrutivos, têm sido muito utilizados para determinação da porosidade de revestimentos protetores (Creus, *et al.*, 2000; Vacandio *et al.*, 2000; Konyashin *et al.*, 1996). Dini (1993) lista três tipos de métodos eletroquímicos: (a) medida da corrente de resposta quando a amostra é mantida anódica em um

determinado eletrólito, (b) determinação da inclinação da curva de polarização anódica e (c) medida do potencial de corrosão. Mais recentemente tem sido também utilizada a impedância eletroquímica (Vacandio *et al.*, 2000; Zeng *et al.*, 2002). Creus *et al.* (2000) comentam que os métodos eletroquímicos não levam em consideração os poros isolados, embora sua contribuição para o processo eletroquímico global seja considerada na espectroscopia de impedância eletroquímica. Assim ao se utilizar estes métodos devem ser consideradas suas limitações.

Os métodos microscópicos, os quais incluem: microscopia óptica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET), permitem a observação direta dos vazios isolados bem como dos poros passantes. Vazios que interceptam a superfície dos filmes podem ser detectados por MEV e MO enquanto que a MET é mais utilizada para examinar os poros no interior do filme. Com as possibilidades de contraste de fase no microscópio eletrônico de transmissão, tem sido possível medir os poros menores e de alta densidade (10^{17} cm^{-3}). Mais recentemente, técnicas de análise de superfície de resolução também nanométricas, microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (MEVAR) e microscopia de força atômica (MFA), têm sido utilizadas na quantificação da porosidade de filmes finos (Wu, 2001; Zeng *et al.*, 2002). Deve-se ressaltar que ambas as técnicas apresentam vantagens em relação à microscopia de transmissão no que diz respeito à facilidade de operação e no preparo de amostras.

3.3. Caracterização de Filmes Finos por MEVAR e MFA

Os trabalhos de pesquisa sobre caracterização de materiais têm utilizado cada vez mais e conjuntamente as técnicas de MEVAR e MFA (Wu *et al.*, 2001; Zeng *et al.*, 2002). Entretanto, poucos autores têm discutido a complementaridade das duas técnicas. Russell *et al.* (2001) ao estudar comparativamente as duas técnicas, comentam que embora MEVAR e MFA pareçam muito diferentes, elas têm muitas similaridades. Ambas as técnicas se baseiam na varredura de uma sonda sobre uma superfície com formação de uma imagem. A resolução lateral das duas é similar em escala, embora muitas vezes a da MFA seja superior. Nos dois tipos de imagens obtidas, artefatos estão presentes, mas um operador experiente poderá discriminá-los. A Figura 3.1 ilustra duas imagens de MEVAR e MFA de um filme fino de polisilício

discutidas por estes autores. As duas imagens mostram estruturas superficiais similares, entretanto os tipos de informação obtidos são diferentes. Os detalhes da topografia podem ser melhor observados na imagem de MFA.

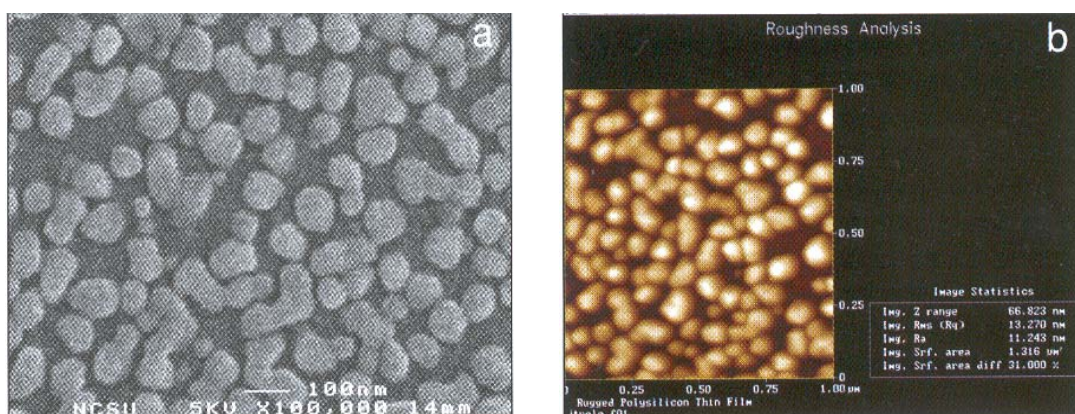


Figura 3.1. Filme fino de polisilício (a) Imagem de MEVAR, Ampliação nominal: 100 000 X; (b) Imagem de MFA com medida de rugosidade, varredura de $1 \mu\text{m}^2$.

O período longo de maturação das técnicas baseadas em MEV faz com que seja mais fácil entender seus sinais. Por outro lado, a utilização cada vez maior da MFA contribuirá para ampliar e acelerar o amadurecimento científico da técnica para compreensão de artefatos em MFA. Dessa maneira, uma técnica poderá compensar os artefatos da imagem da outra.

Para o MEV a área varrida pode ser obtida para tamanhos muito maiores, já para a MFA a maior área seria no máximo de $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$.

A MEVAR ou microscopia eletrônica de varredura de emissão por efeito de campo resultou da melhoria da instrumentação de um MEV tradicional a base de filamento de tungstênio. Estas se concentraram em três pontos chaves: uma fonte de elétrons concentrados em uma ponta muito fina capazes de concentrar um brilho muito alto, um sistema de lentes de imersão, que quase não produzem aberrações, um sistema de alto vácuo muito mais limpo que o sistema convencional. Estes três fatores combinados às características versáteis do MEV convencional, adicionaram a este sistema um nível de resolução espacial comparável a um MET (Joy, 1991).

A microscopia de força atômica (MFA) consiste em varrer a superfície de uma amostra com uma sonda muito fina (raio de 2 a 20 nm), montada na extremidade de uma alavanca. O movimento de varredura é controlado por um tubo piezoelétrico que varre a sonda em uma área da amostra ou varre a amostra em relação à sonda. As forças de interação sonda-amostra, que fazem a alavanca defletir quando a sonda se aproxima da superfície da amostra, são monitoradas pela reflexão de um laser atrás da alavanca, cujo sinal é enviado para um foto detetor. As diferenças de voltagem no foto detetor são responsáveis pela formação das imagens topográficas. Os dois modos de operação mais comuns são o de contato e o contato intermitente. No modo contato a interação da sonda-amostra é repulsiva. Amostras muito macias podem ter suas superfícies danificadas pelo atrito com a sonda. No modo contato intermitente ora o regime é atrativo ora é repulsivo. Este modo é mais utilizado em amostras macias, viscosas ou frágeis, para evitar danos em sua superfície (Neves *et al.*, 1999).

O microscópio de força atômica opera de maneira similar a um perfilômetro, porém com uma sonda de diâmetro muito menor (< 40 nm) que o da agulha do perfilômetro ($1 \mu\text{m}$). Dessa maneira, pelo fato das imagens de MFA serem tridimensionais, elas podem ser utilizadas para medidas da rugosidade superficial e numa escala muito menor que a do perfilômetro.

Uma limitação na utilização da MFA na medida de rugosidade superficial é a distorção das imagens decorrente do tamanho finito da ponta. Diferentes autores tem apontado para o problema da distorção das imagens de MFA nas medidas de rugosidade de filmes finos (Westra *et al.*, 1995; Kiely *et al.*, 1997). Assim é importante que este efeito seja considerado na interpretação dos resultados.

Os parâmetros de rugosidade superficial podem ser divididos em dois grupos: os aritméticos como o R_a (rugosidade média) e o RMS ou R_q (rugosidade média quadrática) e, os estatísticos como o PSD (*Power spectral density*), denominado neste trabalho como DPE (densidade de potência espectral). Os aritméticos descrevem somente a rugosidade vertical da superfície. Assim duas superfícies com rugosidades verticais idênticas que tenham texturas superficiais diferentes não seriam diferenciadas por estes parâmetros. Neste caso, é importante também considerar a variação da rugosidade no sentido horizontal, ou seja, o número de interseções do perfil de rugosidade com a linha média numa distância especificada. Os parâmetros

estatísticos para medida da rugosidade representam melhor a distribuição espacial dos componentes que contribuem para a rugosidade das superfícies. Entre eles está o DPE (densidade de potência espectral) que tem a vantagem de fornecer informação sobre a geometria estrutural da superfície e é particularmente utilizado para detectar estruturas periódicas nos perfis de rugosidade (Kiely *et al.*, 1997).

Os valores dos parâmetros de rugosidade de imagens de MFA, tanto os aritméticos quanto os estatísticos, são normalmente fornecidos por programas aplicativos dos sistemas de MFA. Assim por exemplo no sistema da Digital Instruments D3000 (Digital Instruments, 1997), o DPE é fornecido na forma gráfica de um histograma ou de uma curva potência versus comprimento de onda, representando a descrição fractal de uma superfície.

Para uma imagem tridimensional $N \times N$ onde a altura dos pixels é $h(x,y)$, R_q é:

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{N^2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (h_{ij} - \bar{h})^2} \quad (3.4)$$

A DPE pode ser definido por uma função $W(p,q)$ que identifica os comprimentos de onda que contribuem para a estrutura da superfície. É a decomposição da transformada de Fourier nas freqüências espaciais e é calculado a partir das imagens tridimensionais como:

$$W(p,q) = \frac{1}{A} \left| \iint e^{i(px+qy)} h(x,y) dx dy \right|^2 \quad (3.5)$$

sendo p e q as freqüências laterais.

Além de permitir medidas de rugosidade superficial a MFA permite adaptar outras técnicas tais como a de nanoindentação e nanoriscamento a partir de utilização de pontas especiais para realização de penetrações na superfície da amostra (Vanlandingham *et al.*, 1997). Utilizando-se uma sonda de diamante, pode-se riscar ou indentar uma superfície e imediatamente fazer uma imagem deste risco, eliminando desta forma a necessidade de movimentação da amostra para outro equipamento de

análise, o que acarretaria ainda em uma dificuldade adicional que seria localizar o risco ou a penetração. Estas técnicas vem sendo muito utilizadas para avaliações de materiais de dureza mais baixa como polímeros, mas estudos em aço já foram realizados, nos quais o nanoriscamento foi empregado para identificação de fases em aços inoxidáveis austeníticos correlacionando os dados obtidos com a dureza das fases (Vilela *et al.*, 2003).

A Figura 3.2 apresenta um desenho esquemático de uma sonda de diamante em uma operação de nanoriscamento.

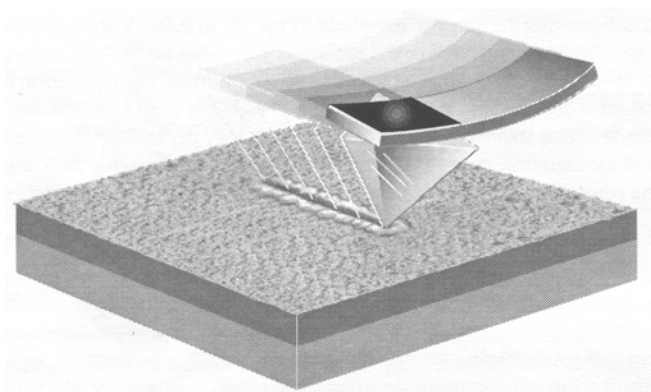


Figura 3.2. Representação esquemática do ensaio de nanoriscamento realizado em MFA utilizando uma sonda de diamante (Digital, 1997).

3.4. Propriedades Mecânicas de Conjugados

A necessidade de caracterizar, compreender e otimizar as propriedades dos sistemas revestidos para as mais variadas aplicações é considerável. Isto é particularmente crítico para sistemas revestidos com filmes finos, especialmente os duros, cujas propriedades são geralmente muito diferentes das do metal base. Além disso, as propriedades do material do revestimento podem variar ponto a ponto em decorrência de variações na microestrutura do substrato. Neste caso, a medida de suas propriedades mecânicas precisa ser realizada em cargas baixas e com alta resolução espacial (Page *et al.*, 1993).

Muitos esforços tem sido feitos nas últimas décadas para desenvolvimento de técnicas de estudo das propriedades mecânicas dos materiais em uma escala submicrométrica. Os avanços neste sentido tem ocorrido devido ao desenvolvimento dos instrumentos conhecidos como sistemas de medida de dureza por penetração instrumentada, que medem continuamente força e deslocamento de um penetrador em uma superfície. Estes dispositivos expandem a capacidade dos durômetros tradicionais e, nas últimas décadas, o aprimoramento destes sistemas têm possibilitado aos mesmos operar em cargas tão baixas quanto 1 nN e atingir penetrações ou deslocamentos de até 0,1 nm (Pharr, 1998).

Dados de força-deslocamento podem ser obtidos e utilizados para estudar as propriedades mecânicas mesmo quando as penetrações são muito diminutas para permitirem uma imagem adequada. Neste sistema um penetrador com geometria específica é pressionado continuamente contra uma superfície plana pela aplicação de uma carga determinada. A força aplicada pelo penetrador na superfície da amostra e a profundidade de penetração correspondente (deslocamento) são registrados continuamente gerando a curva força-deslocamento. Esta curva representa a resposta do material à deformação sob tensão e é de grande importância para se estudar as propriedades mecânicas incluindo o módulo de elasticidade e a dureza da superfície do material em teste. Estas duas grandezas podem ser obtidas em apenas um ciclo de carga-descarga (Oliver e Pharr, 1992; Page *et al.*, 1993).

O sistema de penetração instrumentada consiste de três partes: (a) um penetrador de geometria específica montado em uma rígida coluna através da qual a força é transmitida; (b) um sistema de aplicação de força e (c) um sensor para medir os deslocamentos do penetrador. Uma representação esquemática deste sistema está ilustrada na Figura 3.3 (ISO/FDIS14577- 4, 2002). Forças muito baixas são geradas eletromagneticamente ou com sistemas piezoelétricos. Os deslocamentos são normalmente medidos com sistemas LVDT (transformadores diferenciais de variação linear), sensores capacitivos ou por interferômetros a laser.

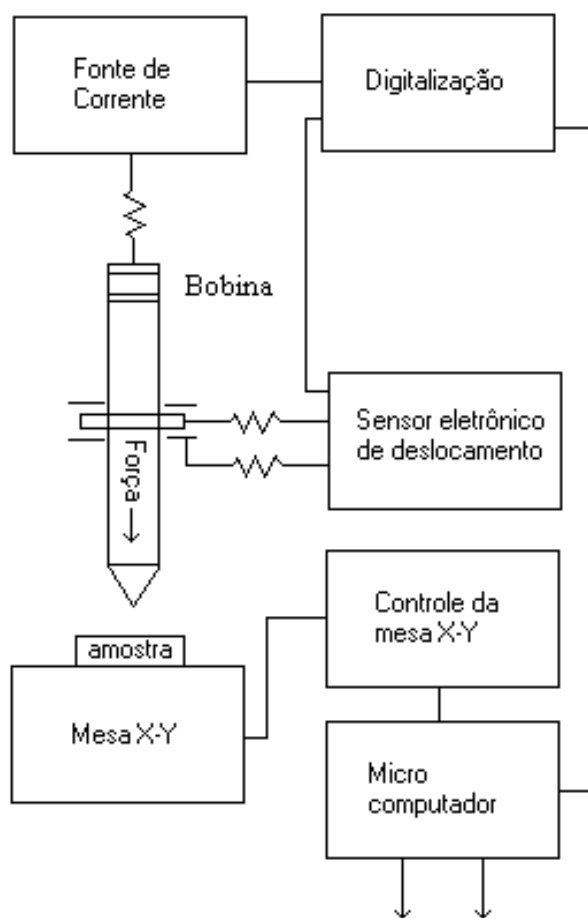


Figura 3.3. Diagrama esquemático dos componentes básicos de um sistema de penetração instrumentada, ISO/FDIS14577- 4 (2002).

Uma variedade de penetradores pode ser utilizada. O diamante é provavelmente o material mais empregado devido a sua alta dureza e módulo de elasticidade, que minimizam a contribuição da deformação do penetrador na medida do deslocamento. Dependendo da aplicação, diferentes geometrias podem ser utilizadas para os penetradores. Entre elas estão as piramidais, esféricas e as cônicas. Entre os penetradores piramidais estão o Berkovich e o Vickers. O primeiro é o mais utilizado, pois sua geometria de pirâmide de três lados faz com que fique mais pontiagudo, o que o torna mais conveniente para estudos em cargas muito baixas, como acontece nos filmes muito finos. Os esféricos são mais convenientes quando se deseja estudar as transições elástico-plásticas, no entanto para estudos em escala muito baixa, seu uso fica limitado pela dificuldade em se obter esferas de pequeno diâmetro com material muito rígido como o diamante. Os penetradores cônicos são tão pontiagudos

quanto o Berkovich, mas têm sido muito pouco utilizados. A razão principal é a dificuldade de se fabricar cilindros pontiagudos com diamante, o que de certa forma tem limitado a utilização deste penetrador (Swain *et al.*, 1994).

No ensaio de penetração instrumentada (EPI), a medida que o penetrador é pressionado contra a superfície do material, ocorrem processos de deformação plástica e elástica, produzindo uma impressão de dureza com a forma do penetrador até uma profundidade de contato, característica do material. Quando o penetrador é retirado, somente a porção elástica do deslocamento é recuperada, o que permite separar efetivamente as propriedades plásticas do material das elásticas. Uma curva genérica Carga (P) versus deslocamento (h) para um ciclo completo de carga-descarga está ilustrada na Figura 3.4.

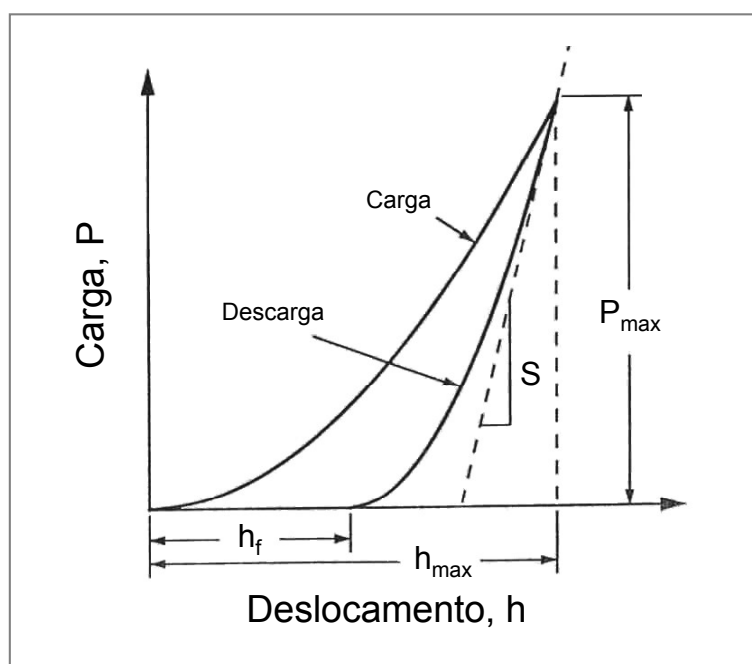


Figura 3.4. Curva Força-Deslocamento típica de um ciclo carga-descarga em um ensaio de penetração instrumentada. Os valores indicados são: P_{max} = carga do pico máximo de penetração; h_{max} = deslocamento do penetrador em P_{max} ; h_f = profundidade final da impressão depois da descarga e S = rigidez durante a descarga (Oliver e Pharr, 1992).

Os parâmetros importantes mostrados nesta curva são : a carga máxima (P_{max}), a profundidade máxima (h_{max}), a profundidade final ou residual (h_f) depois da descarga e a inclinação da curva de descarga ($S = dP/dh$). O parâmetro S tem as dimensões de força por unidade de distância e é conhecido como rigidez de contato elástico. A dureza e o módulo de elasticidade são derivados destas quantidades (Oliver e Pharr, 1992).

As relações fundamentais através das quais são determinadas a dureza (H) e o módulo de elasticidade (E) são:

$$H = \frac{P}{A} \quad (3.6)$$

onde P é a carga e A a área de contato;

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2\beta} \frac{S}{\sqrt{A}} \quad (3.7)$$

sendo E_r o módulo elástico reduzido e β uma constante que depende da geometria do penetrador.

O módulo de elasticidade reduzido inclui o deslocamento elástico que ocorre no penetrador e na amostra. Assim, o módulo de elasticidade do material (E) é calculado da seguinte relação:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu^2}{E} + \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} \quad (3.8)$$

onde ν é o coeficiente de Poisson do material de teste (em metais $\nu \cong 0,3$), ν_i é o coeficiente de Poisson do penetrador (no diamante $\nu_i = 0,07$) e E_i o módulo de elasticidade do penetrador (no diamante $E_i = 1141$ GPa).

A penetração instrumentada é uma técnica vantajosa para a medida dos parâmetros mecânicos de filmes finos, no entanto na interpretação dos resultados deve-se ter em mente que os dados obtidos dependem das propriedades do filme e do substrato onde ele está depositado (Wittling *et al.*, 1995).

Para obtenção da dureza absoluta de filmes, diferentes modelos teóricos tem sido propostos, numa tentativa de se isolar a influência do substrato na medida dos parâmetros que descrevem o comportamento mecânico dos revestimentos. Uma abordagem mais genérica e muito utilizada como primeira aproximação é a conhecida regra de 1/10 de Bückle, a qual prediz que não existe influência do substrato nas propriedades mecânicas de um revestimento se a profundidade de penetração for da ordem de 10% da espessura do filme (Li *et al.*, 1998; Rother *et al.*, 1995). Para estimar esta profundidade, a abordagem proposta por Cai *et al.* (1995) utilizando o método dos elementos finitos (MEF), parte do princípio que a influência do substrato na medida da dureza do revestimento depende do sistema conjugado. No caso de um filme muito macio em um substrato duro, há um menor aprofundamento da deformação plástica devido a um espalhamento lateral. Isto faz com que a influência do substrato seja desprezível até uns 30% da espessura do filme (Chicot *et al.*, 1995). É importante ainda acrescentar que no caso dos filmes finos deve ser considerado o efeito de escala nos valores medidos por EPI, quando as penetrações estão em uma escala submicrométrica. Este fenômeno resulta no aumento da dureza com o decréscimo da profundidade de penetração e não é previsto nas teorias convencionais de plasticidade (Zhao *et al.*, 2003). O efeito de escala tem sido atribuído aos expressivos gradientes de deformação que ocorrem em penetrações muito pequenas. Para acomodação dos gradientes de deformação, deslocações são criadas e movimentam-se, de tal forma que a sua multiplicação promove o encruamento do material ("work hardening"). Segundo Elmustafa *et al.* (2003) o mecanismo de deslocações é responsável pelo aumento da dureza.

4. METODOLOGIA

4.1. Materiais

Para a realização deste trabalho foram utilizadas amostras de aço inoxidável ABNT 304 produzidas e fornecidas pela ACESITA S.A. Estas amostras são provenientes de bobinas laminadas a frio com acabamento superficial 2B, cujo fluxo final de processo envolve etapas de laminação a frio, recozimento e decapagem, seguidas de um leve passe final de encruamento de 1% em cilindros polidos. Numa segunda etapa, as chapas 2B são submetidas a polimentos mecânicos em lixas abrasivas para acabamento final do tipo polido BB (*bright buffing*). Este acabamento é obtido pelo polimento com pastas abrasivas de 400 a 800 meshes. O acabamento BB foi selecionado para este estudo com base na demanda atual do mercado nacional para aços inoxidáveis coloridos.

Foram coloridas em laboratório amostras em condições especiais para variação da porosidade dos filmes de interferência, conforme seção 4.3. Foram também utilizadas neste trabalho chapas coloridas industrialmente por processo eletroquímico de corrente pulsada. As etapas básicas deste processo são na seqüência: limpeza e desengraxamento em meio alcalino, imersão em solução sulfocrômica concentrada e aplicação de pulsos de corrente na faixa de 0,01 a 2,0 A/dm², em intervalos de tempo pré-determinados para a tonalidade pretendida. A etapa final consiste de um tratamento de fixação do filme com aplicação de corrente de aproximadamente 0,5 A/dm² por cerca de 15 minutos.

4.2. Caracterização Física, Química e Morfológica dos Filmes de Interferência

Os filmes de interferência foram caracterizados por técnicas de espectrofotometria de refletância, difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura de alta resolução - MEVAR, microscopia de força atômica - MFA, espectroscopia de emissão óptica por centelhamento - EEOC (*Glow Discharge Optical Emission Spectrometry* - GDOES), espectroscopia de absorção no infravermelho utilizando transformada de Fourier - EAIV (*Fourier Transform Infrared Reflectance Spectroscopy* - FTIR), ensaios de penetração instrumentada (EPI) e de resistência ao desgaste.

4.2.1. Difração de raios-X

Amostras de filmes coloridos por interferência foram removidas de chapas de aços inoxidáveis coloridos a partir de tratamentos das mesmas em água a 90°C por aproximadamente 700 horas. Este tratamento promove o destacamento do filme da superfície metálica, na forma de películas, que foram então secas e fixadas em lâminas de vidro. As análises por difratometria de raios-X foram realizadas em um difratômetro Philips-PAnalytical PW1710, utilizando radiação Cu-K α ($\lambda = 0,154056$ nm), operando a 40 KV e 30 mA, utilizando um cristal monocromador de grafita. Os difratogramas foram obtidos em uma de varredura de 10 a 110°2 θ .

4.2.2. Espectroscopia de emissão óptica por centelhamento

A espessura de filmes coloridos por interferência nas cores: marrom, azul, dourado e verde foi determinada a partir de perfis de profundidade obtidos por espectrometria de emissão óptica por centelhamento (EEOC). Foi utilizado o equipamento Shimadzu GDLS 9950, equipado com uma fonte de radio frequência.

A erosão da superfície de uma área selecionada da amostra (um círculo de 5 mm de diâmetro) foi realizada por bombardeamento de íons com argônio de alta pureza (99,999%). A calibração foi realizada utilizando padrões de aço inoxidável. A variação da intensidade relativa de emissão em relação à profundidade para Fe, Cr, O e Ni foi registrada até 1000 nm, com uma potência de 20 W e pressão de argônio de 25 Pa .

A espessura do filme foi determinada a partir do perfil de profundidade, no ponto de interseção das linhas de oxigênio e ferro, como sugerido por Kerber *et al.* (2000), para obtenção da espessura de filmes passivos naturais a partir de perfis de concentração obtidos por técnicas de espectroscopia Auger/XPS.

Foram analisadas amostras de filmes coloridos por interferência nas cores: marrom, azul, dourado e verde, para determinação da espessura. Foram realizadas nove medidas. A espessura de cada um dos quatro tipos de filme foi considerada como a média das nove medidas. As medidas foram realizadas em seqüência no mesmo dia para evitar efeito de oscilações inerentes à técnica (Winchester *et al.*, 2000).

4.2.3. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho utilizando transformada de Fourier (FTIR)

Amostras de chapa industrial de aço inoxidável colorido em dourado por processo eletroquímico e do substrato de aço inoxidável ABNT 304 foram analisadas por espectroscopia de infravermelho ($4000\text{-}500\text{ cm}^{-1}$). O sistema empregado, do Departamento de Física da UFMG, foi um espectrômetro NICOLET NEXUS 470, utilizando o método de refletância.

4.2.4. Microscopia eletrônica de varredura de alta resolução

Foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura de alta resolução: 0,6nm a 30 kV, Hitachi S 5000, instalado no EML (Electron Microscopy Laboratory) da University of California (Berkeley/EUA), para se estudar a morfologia dos filmes coloridos por interferência.

Foram adquiridas em triplicata imagens de elétrons secundários de amostras de aço ABNT 304 coloridas em dourado com diferentes porosidades (seção 4.3) e submetidas a tratamentos térmicos (seção 4.6). Para tanto foram utilizadas amostras com acabamento mecânico BB colorido em dourado, conforme seção 4.1. As imagens foram adquiridas em potenciais de aceleração de 2 kV, em ampliações na faixa de 50 000 a 400 000 X, para posterior processamento, visando a análise quantitativa do tamanho dos poros (seção 4.3).

4.3. Análise Morfológica de Filmes de Interferência

Foram coloridas em laboratório na cor dourado amostras de aço inoxidável ABNT 304 utilizando processo eletroquímico de corrente pulsada com pulso de forma triangular, conforme proposto por Ogura *et al.* (1996). Foram realizados doze tratamentos variando-se a densidade de corrente aplicada em múltiplos de 0,4, 0,5 e 0,6 A/dm², respectivamente denominadas de C4, C5 e C6, com o objetivo de produzir filmes com diferentes porosidades. Para cada uma das três condições foram aplicados pulsos com tempos de duração em segundos definidos pela relação entre as correntes

máxima e mínima de 1, 2, 3 e 4. O tempo total de duração de cada ensaio foi fixado em 25 minutos com intervalo de 12 segundos entre os pulsos.

A denominação de cada uma das doze condições experimentais delineadas está apresentada na Tabela IV.1.

Tabela IV.1. Delineamento experimental utilizado para obtenção dos filmes com diferentes porosidades.

| Densidade de Corrente | Tamanho dos Pulsos | | | |
|-----------------------|--------------------|-----|-----|-----|
| | P1 | P2 | P3 | P4 |
| C4 | 4/1 | 4/2 | 4/3 | 4/4 |
| C5 | 5/1 | 5/2 | 5/3 | 5/4 |
| C6 | 6/1 | 6/2 | 6/3 | 6/4 |

A caracterização das superfícies dessas amostras foi realizada utilizando microscopia eletrônica de varredura de alta resolução para estudo da nanoporosidade e microscopia de força atômica para determinação da nanorugosidade.

4.3.1. Nanoporosidade

A porosidade superficial foi obtida a partir de imagens de MEVAR adquiridas com ampliação de 100 000X, utilizando programa aplicativo específico: Image Pro, 1999, para processamento das imagens. Foram calculados, para cada tratamento, a distribuição de tamanho dos poros, a área percentual ocupada por poros, o diâmetro médio de poros e o número total de poros. O parâmetro adotado para medida do tamanho de poros foi o diâmetro médio de Feret (Russ, 1992), dado pela média dos diâmetros projetados, os quais representam as distâncias entre duas tangentes paralelas que estão em lados opostos da partícula, conforme mostrado na Figura 4.1.

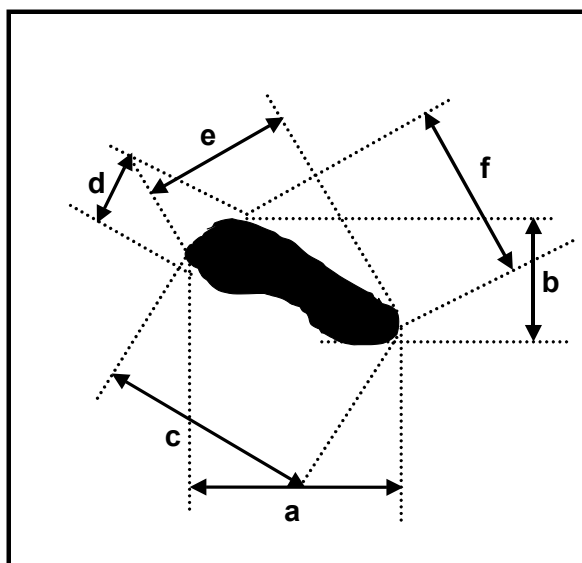


Figura 4.1. Diagrama esquemático da construção do diâmetro de Feret.

O tamanho mínimo das partículas considerado foi determinado pela resolução das imagens que foi calculada utilizando a rotina Smart do programa aplicativo Scion, 2000, conforme proposto por Joy, *et al.* (2000).

4.3.2. Nanorugosidade

Foram adquiridas imagens em um Microscópio de Força Atômica Dimension 3000, da Digital Instruments, operando no modo contato intermitente, varrendo regiões de $(2 \times 2) \mu\text{m}$. As imagens obtidas por MFA foram utilizadas para determinar a rugosidade média quadrática do filme (R_q em nm). Foram coletadas nove imagens para cada um dos doze tratamentos mencionados em 4.3.1. Todas as imagens foram submetidas a um processamento de planarização na direção de varredura lenta.

A rugosidade foi também avaliada a partir da densidade de potência espectral (DPE) das imagens de MFA das amostras de alta (6/4) e baixa porosidades (4/1). Os espectros obtidos foram expressos na forma de curvas de potência (nm^2) versus o comprimento de onda em $\mu\text{m}/\text{ciclo}$, as quais foram dispostas em um mesmo gráfico para análise comparativa da rugosidade destas duas amostras.

Para se avaliar o efeito de escala nas medidas de rugosidade, foram também adquiridas imagens em varreduras de 4 até 60 μm^2 , no substrato e em uma amostra colorida.

4.4. Determinação das Propriedades Mecânicas dos Conjugados

4.4.1. Ensaios de penetração instrumentada

Foram realizados ensaios de penetração instrumentada (EPI) em um Ultramicrodurômetro Shimadzu, modelo DUH-W201S. O referido sistema está configurado para uma faixa de cargas nominais de 0,1 mN a 1960 mN, com profundidade de penetração de até 10 μm , e resolução de 1 nm. Foi utilizado um penetrador de diamante Berkovich e cargas de 0,2, 5, 10 e 20 mN. As taxas de aplicação para as cargas de 5, 10 e 20 mN foram de 0,178, 0,355 e 0,697 mNs^{-1} , respectivamente, de forma a manter o mesmo tempo para os ensaios. Já para a carga de 0,2 mN foi utilizada na taxa mais baixa permitida pelo sistema: 0,0014 mNs^{-1} , para minimizar os ruídos inerentes a cargas muito baixas. O tempo de manutenção da força máxima de medição foi de cinco segundos.

Os ensaios de EPI, utilizando o modo de medição carga-descarga, foram realizados no substrato de aço inoxidável e em amostras coloridas em marrom, azul, dourado e verde. Foram também realizados em amostras coloridas em dourado nos níveis de porosidade 4/1 e 6/4 (Tabela IV.1), antes e após tratamento térmico a 150°C por 256 horas. Os ensaios foram realizados com cinco repetições, e a análise foi conduzida na curva média de Força-Deslocamento (FD). As curvas FD das amostras coloridas nos dois níveis de porosidade com e sem tratamento térmico, foram avaliadas comparativamente à curva FD do substrato, nas quatro cargas empregadas no estudo. Os valores da dureza universal (DU), para as profundidades de penetração: P_1 , P_2 e P_3 (Figura 4.2) e do módulo de elasticidade (E), foram fornecidos pelo sistema aplicativo de processamento de dados ao final do ensaio (Shimadzu, 2003). As profundidades de penetração P_1 , P_2 e P_3 , conforme a Figura 4.2, representam a profundidade alcançada na deformação total elástico-plástica, na deformação plástica e na deformação elástica, respectivamente.

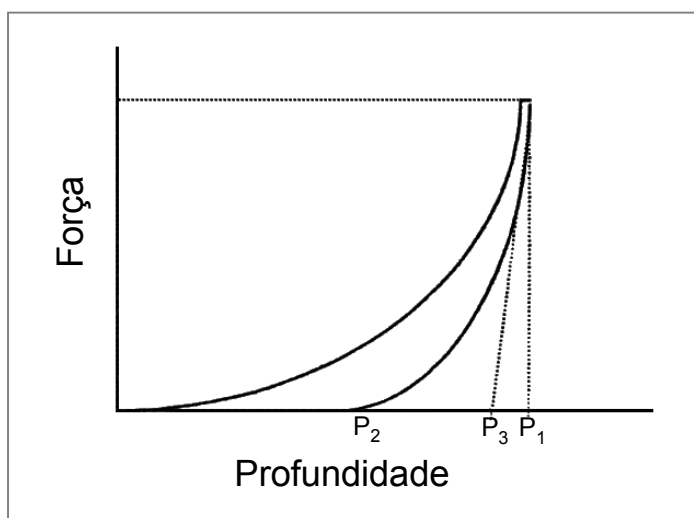


Figura 4.2. Representação esquemática da força aplicada versus a profundidade atingida pelo penetrador. As quantidades indicadas representam as profundidades atingidas para a deformação total elástico-plástica (P_1), plástica (P_2) e elástica (P_3), Shimadzu, 2003.

Os valores fornecidos para a dureza universal (DU) estão baseados na equação abaixo:

$$DU = \alpha \frac{P}{D^2} \quad (4.1)$$

onde a constante $\alpha = 37,383$ para o penetrador Berkovich triangular com ângulo de 115° , P é a força do ensaio, em mN, e D é a profundidade de penetração, em μm .

O módulo de elasticidade (E) foi obtido a partir das curvas de descarga seguindo o procedimento de Doerner e Nix (1986), que consiste em admitir que a curva de descarga é linear pelo menos até $1/3$ da posição superior da mesma. A rigidez elástica é a tangente da reta e a profundidade de contato é dada pelo intercepto da reta com o eixo dos valores de profundidade. O cálculo de E é realizado segundo as equações 3.7 e 3.8.

Para a carga de 0,2 mN, foram também realizados ensaios EPI na modalidade carga-descarga para amostras coloridas em dourado nos níveis de porosidade: 5/1, 6/1; 4/4, 6/4, além da 4/1 e 6/4 e do substrato. Os valores médios da dureza a 25 nm obtidos a partir da interpolação da curva de Dureza Universal versus profundidade de penetração foram correlacionados com a porosidade, expressa pela porcentagem de área porosa e pelo diâmetro médio de poros.

A partir dos valores encontrados para dureza universal (DU) e módulo de elasticidade (E), foram calculados os índices de plasticidade (H/E), dados pela relação entre dureza e módulo de elasticidade.

O trabalho total realizado para a deformação elástico-plástica (W_{total}) foi calculado pela integração da curva força-deslocamento até a profundidade máxima de penetração.

As penetrações obtidas com a carga de 5 mN foram observadas ao MFA, comparando-se imagens obtidas para o substrato e para os filmes nos dois níveis de porosidade. A profundidade plástica (P_2), obtida no ensaio de EPI, foi comparada com a profundidade estimada pela imagem da penetração no MFA. Com base na geometria do penetrador a profundidade foi calculada a partir da relação $p = d/7$, sendo p a profundidade da penetração e d a diagonal do triângulo obtido na imagem de MFA (Shimadzu, 2003).

A condição superficial do filme na região da penetração de uma carga de 1 N foi avaliada pela observação ao MEV, visando identificar a presença de trincas, que indicariam um comportamento de baixa ductilidade do filme de interferência.

4.4.2. Nanoriscamento

Foram realizados ensaios de nanoriscamento em MFA no substrato de aço inoxidável e em amostras de aço inoxidável colorido nos níveis de porosidade 4/1, 4/4 e 6/4 (Tabela IV.1). Foi utilizada uma sonda com alavanca de aço inoxidável e ponta de diamante com constante de mola igual a 184 N/m, fabricada especialmente para ensaios de desgaste, nanorisco e nanoindentação em microscópios de força atômica da Digital Instruments. A força aplicada na sonda foi de aproximadamente 40 μ N, o

comprimento do risco foi especificado em 3 μm . O riscamento foi realizado na direção perpendicular à alavanca da sonda e as imagens dos riscos foram obtidas com varreduras perpendiculares à direção dos riscos. A imagem no modo de contato intermitente do nanorisco foi adquirida imediatamente após o riscamento, para eliminar a necessidade de movimentação da amostra para outro equipamento de análise, evitando a dificuldade adicional que seria a de localizar o risco.

4.4.3. Resistência ao desgaste por abrasão

Amostras de aços inoxidáveis coloridas em dourado nas doze combinações corrente/pulso relacionadas na Tabela IV.1, foram submetidas a ensaios de resistência ao desgaste por abrasão. Os ensaios foram realizados em uma máquina de abrasão para revestimentos da Suga Test Instruments Co. Ltd., especificada como NUS-ISO3. O desgaste foi realizado até o aparecimento do substrato, registrando-se o número de ciclos abrasivos ocorridos até este momento. A carga aplicada foi de 30 N e o papel abrasivo utilizado foi o de CrO_3 0,5 μm .

O sistema NUS-ISO3 consiste de um disco de polímero no qual é adaptada uma fita abrasiva, um sistema de alavanca que permite aplicar uma força conhecida, um sistema mecânico de deslocamento da mesa onde o corpo de prova é acondicionado e um conta-giros. Neste sistema é possível exercer um desgaste em uma superfície plana, aplicando-se uma força determinada pela variação de peso no disco. A cada ciclo de movimentação da mesa está associado um giro de 2 graus do disco abrasivo, de modo a manter sempre nova a lixa a cada ciclo. O referido contador permite o registro do número de ciclos abrasivos.

4.5. Tratamentos Térmicos

Tratamentos térmicos em ambiente seco foram realizados em estufa a 150°C em períodos de: 0, 2, 4, 16, 64 e 256 horas em amostras de chapa industrial colorida em dourado, como anteriormente descrito por Junqueira *et al.* (1999). Após cada tratamento foram medidas a resistência ao desgaste das amostras e a morfologia das

mesmas foi avaliada por MEVAR e MFA. As amostras foram também analisadas em espectrômetro de infravermelho conforme seção 4.2.3.

Amostras coloridas em laboratório na cor dourado em dois níveis de porosidade: 4/1 e 6/4, foram tratadas termicamente a 150°C por 256 horas e submetidas a ensaios de EPI, nanoriscamento, e resistência ao desgaste conforme seções 4.4.1, 4.4.2 e 4.4.3, respectivamente.

4.6. Análise Estatística

Os testes de F (Snedecor e Cochran, 1989) para delineamento inteiramente casualizado e o teste de Duncan a 5% de probabilidade (Duncan, 1955) foram adotados para comparação das médias dos parâmetros morfológicos e das propriedades mecânicas dos diferentes tratamentos. Para avaliação do efeito do tratamento térmico foi utilizado o teste de F a 5% de probabilidade, aplicado a um delineamento fatorial 2 x 2 (Montgomery, 1991).

As distribuições de frequência do tamanho dos poros para os diferentes tratamentos foram comparadas pelo teste de qui-quadrado a 5% de probabilidade (Snedecor e Cochran, 1989).

Uma matriz de correlação foi construída para avaliação das dependências entre os parâmetros morfológicos com auxílio do aplicativo Statistica 98 (Statsoft, USA). A significância dos coeficientes de correlação foi avaliada a 5% de probabilidade pelo teste de t de Student (Snedecor e Cochran, 1989).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Características Físicas, Químicas e Morfológicas dos Filmes de Interferência

5.1.1. Estrutura e composição química dos filmes

Não foi detectada a presença de picos no difratograma de raios-X do filme de interferência no aço colorido (Figura 5.1). Esta evidência sugere que o filme deve ser amorfo ou então constituído por cristais muito pequenos. O mesmo resultado foi encontrado por Evans *et al.* (1973), por difração de raios-X e por MET. De acordo com estes autores, figuras de difração de elétrons obtidas do filme de coloração mostram a presença de anéis de difração alargados, indicando que o filme de coloração por interferência é constituído de cristalitos de diâmetro da ordem de 5 nm, com uma estrutura cúbica do tipo espinélio. É importante ressaltar, porém, que os resultados obtidos em filmes extraídos podem não descrever corretamente o estado dos filmes de coloração, pois a técnica de remoção dos mesmos pode estar causando sua amorfização.

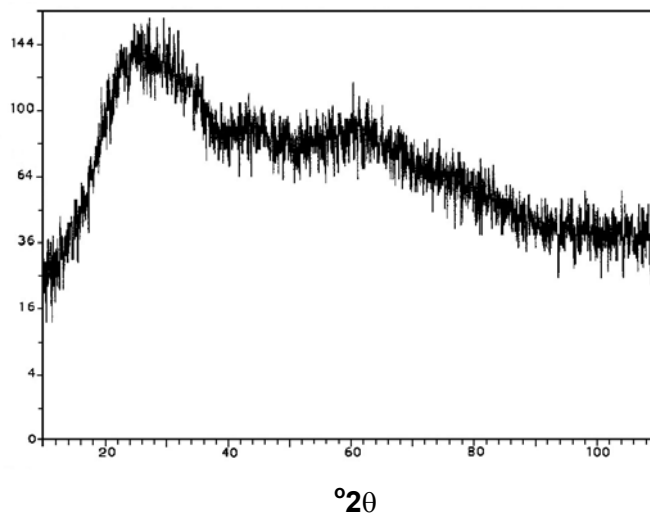


Figura 5.1. Difratograma de raios-X típico de uma amostra de filme de interferência extraído do aço colorido em dourado.

A observação da superfície do filme de interferência em microscópio eletrônico de varredura de alta resolução mostra uma predominância de vazios e discontinuidades na morfologia deste filme, com tamanhos de poros próximos a 12 nm (Figura 5.2).

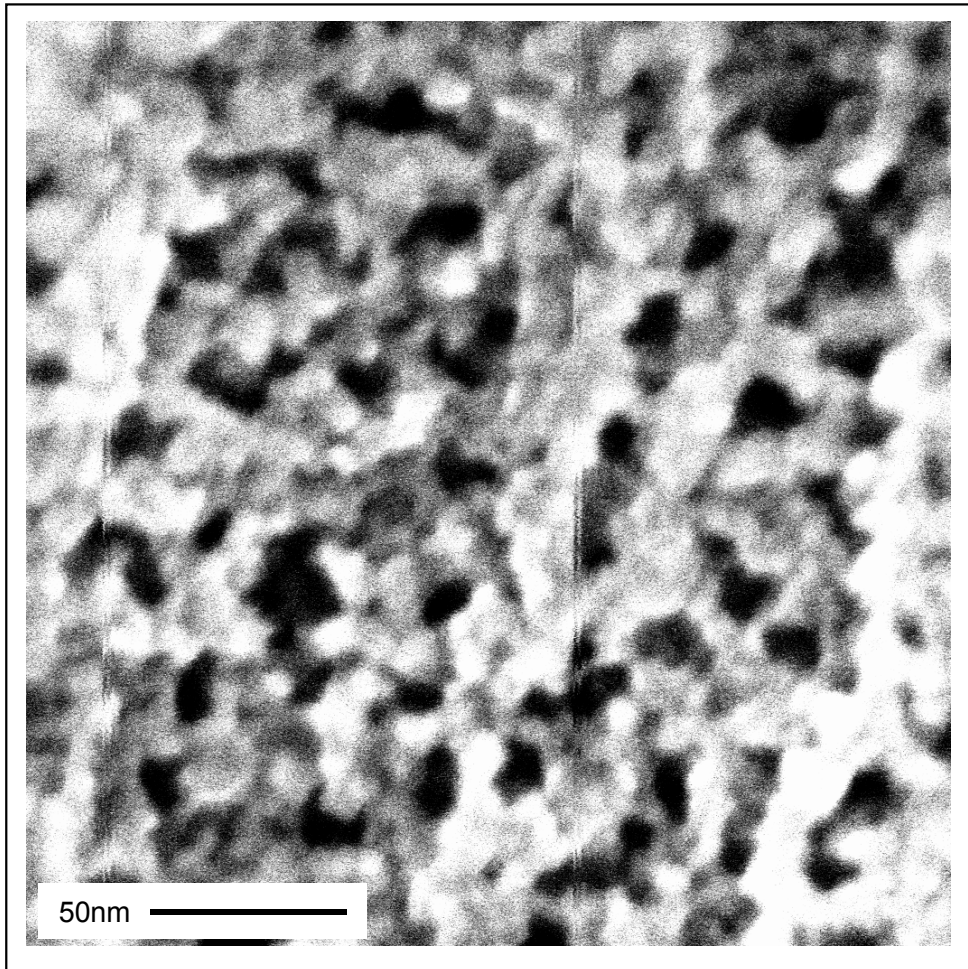


Figura 5.2. Morfologia típica da superfície de filme de coloração por interferência. MEVAR. Ampliação original 300 000 X.

Furneaux *et al.* (1981) encontraram resultados semelhantes ao estudar a morfologia de filmes de coloração por interferência obtidos por processo químico, tendo determinado em imagens de MET, valores de 6 a 14 nm para os diâmetros dos poros. Já Ogura *et al.* (1993), utilizando processo eletroquímico para obtenção do filme de interferência, encontraram poros com tamanhos da ordem de 5 nm a partir de imagens de microscopia de tunelamento de elétrons. Apesar deste valor ser próximo aos encontrados na literatura, salienta-se aqui que o fato da amostra não ser condutora poderia estar prejudicando as análises pela técnica de microscopia de tunelamento.

Microanálises pontuais por microsondagem eletrônica em microanalisador EDS realizadas a um potencial de aceleração de 2 kV em amostras de aço inoxidável colorido em dourado indicaram que o filme está constituído principalmente de oxigênio, cromo e ferro (Junqueira *et al.*, 1997). Análises realizadas por espectroscopia Auger/XPS por Sone *et al.* (1991) em filmes de interferência obtidos por processos químicos e eletroquímicos em aços inoxidáveis mostraram também que tais filmes estão constituídos principalmente de O, Cr, Fe e Ni.

Os espectros de infravermelho obtidos em amostras da chapa de aço inoxidável colorida em dourado e do mesmo aço sem coloração são apresentados na Figura 5.3. Verifica-se, no espectro do filme de coloração por interferência, a presença de uma banda larga de absorção na região de 2458 a 3629 cm^{-1} , centrada em 3382 cm^{-1} , que não é observada no espectro do substrato, isto é, da amostra do aço sem coloração e que pode ser associada a grupos OH provenientes de água incorporada ao filme. Lytle *et al.* (1995) encontraram uma banda semelhante, centrada em 3386 cm^{-1} , em filmes de cromato crescidos na superfície de alumínio, que foi associada aos grupos OH da água incorporada ao filme. No espectro do filme de interferência mostrado na Figura 5.3 observa-se, ainda, uma banda de absorção em 561 cm^{-1} , a qual, segundo Handke *et al.* (1984), encontra-se na região metal-óxido do espectro e pode ser atribuída à presença de Cr_2O_3 em forma de espinélio, como afirmam Lenglet *et al.* (1990). As demais bandas de pequena amplitude observadas nos espectros da Figura 5.3 parecem ser decorrentes de contaminações de água e dióxido de carbono do ambiente e de materiais orgânicos depositados durante o manuseio das amostras.

Utilizando a mesma técnica de espectroscopia para caracterização de filmes de interferência em aços inoxidáveis coloridos, Evans *et al.* (1973) detectaram bandas de absorção semelhantes às observadas neste trabalho, tendo concluído que a banda

mais forte, por eles detectada em 3370 cm^{-1} , é característica de água de coordenação, enquanto que a outra banda mais intensa, na região metal óxido, revela a presença de Cr_2O_3 e $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ no filme de interferência. Assim, as evidências obtidas pela espectroscopia de infravermelho neste estudo dão suporte à hipótese de que o filme de coloração por interferência eletrodepositado no aço inoxidável ABNT 304 é constituído principalmente de óxido de cromo na forma hidratada.

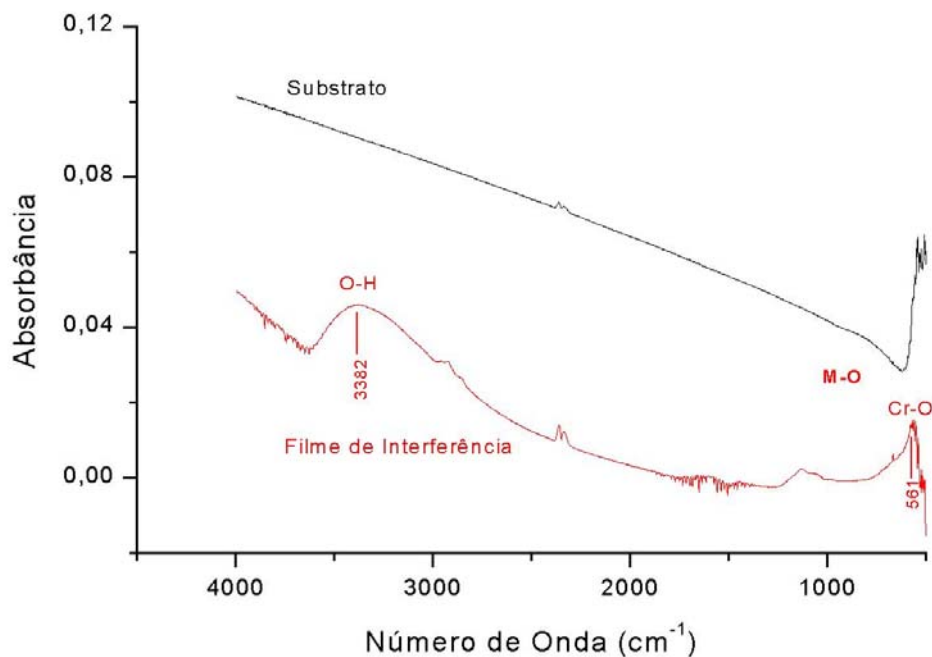


Figura 5.3. Espectro FTIR de absorbância na região do infravermelho de amostras do substrato e de filme de coloração por interferência.

5.1.2. Espessura dos filmes

Os valores das espessuras de filmes coloridos por interferência nas cores: marrom, azul, dourado e verde, determinadas a partir dos perfis de profundidade obtidos por EEOC, no ponto de interseção das linhas de oxigênio e ferro conforme seção 4.2.3, estão apresentados na Tabela V.1. Na Figura 5.4 estão ilustrados os perfis típicos para cada uma das quatro cores.

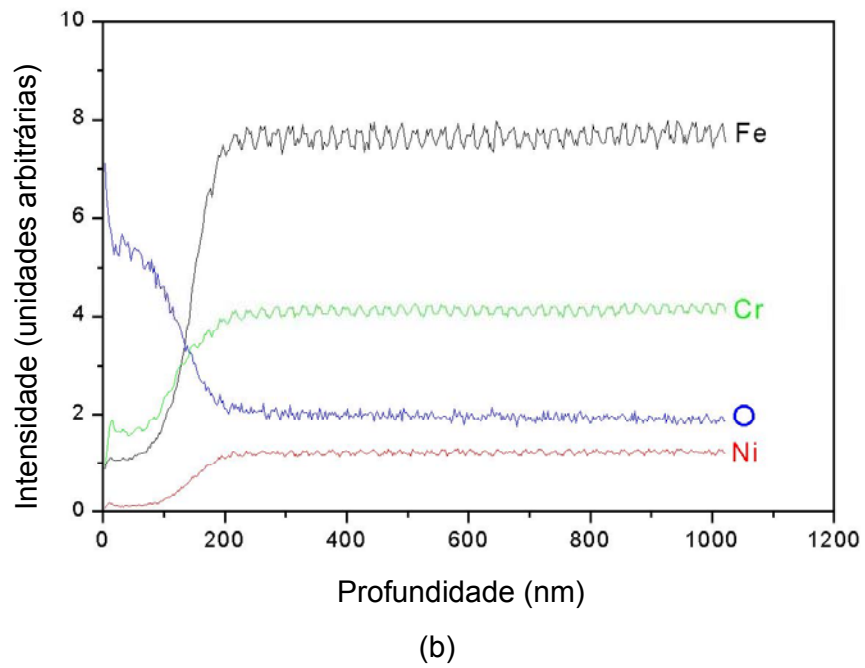
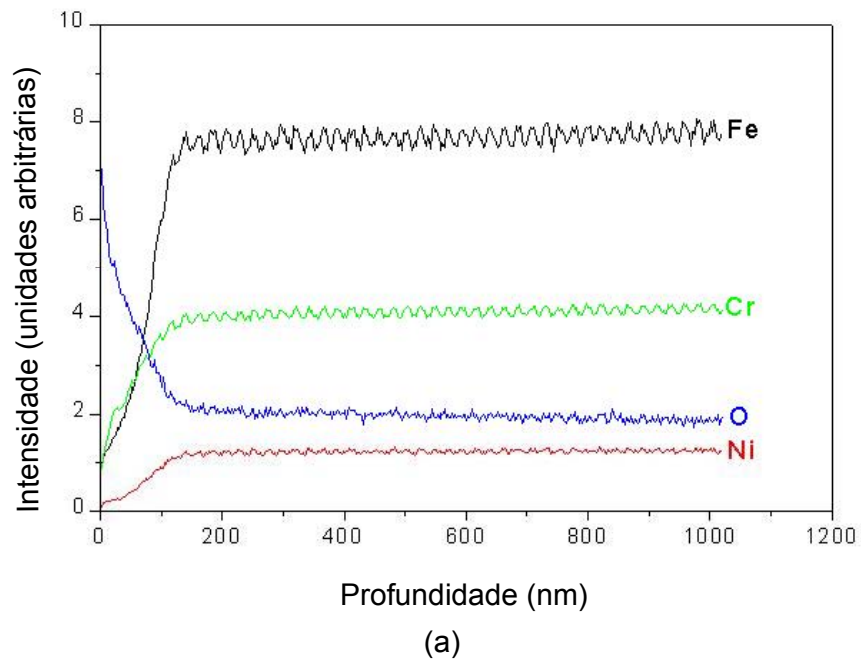
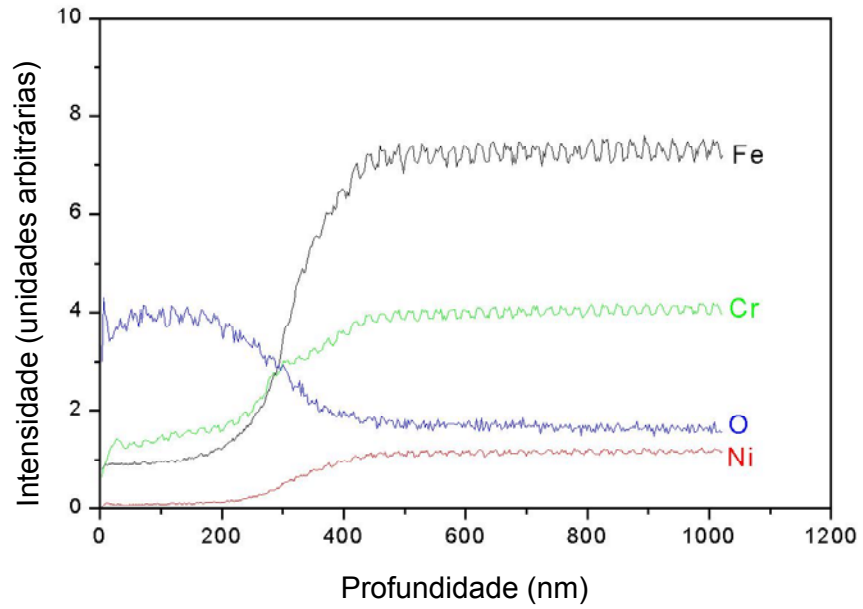
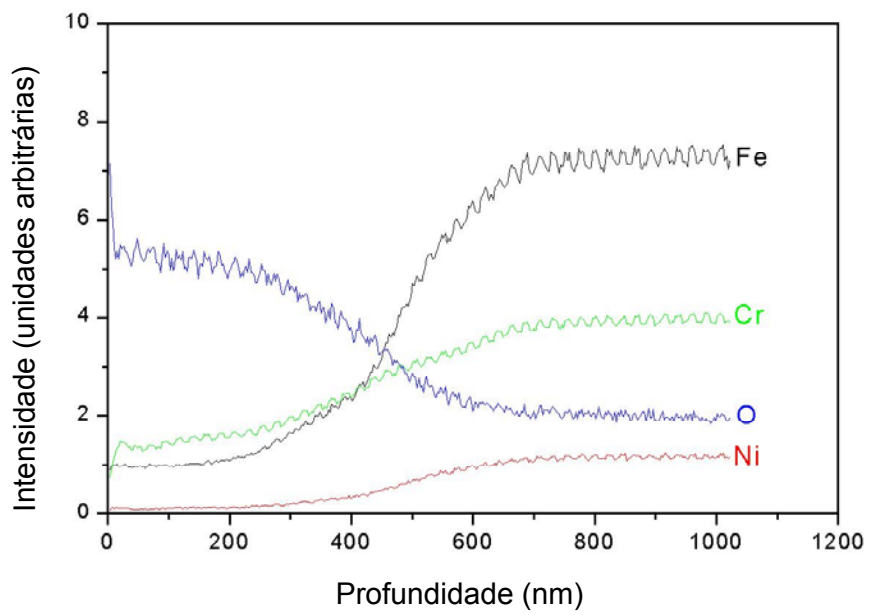


Figura 5.4. Perfis de profundidade por EEOC de filmes de coloração por interferência: marrom (a), azul (b), dourado (c) e verde(d).



(c)



(d)

Figura 5.4. (continuação) Perfis de profundidade por EEOC de filmes de coloração por interferência: marrom (a), azul (b), dourado (c) e verde(d).

Tabela V.1. Espessuras (nm) dos filmes de coloração por interferência determinados por EEOC.

| Coloração | Espessura (nm) |
|------------------|-------------------------|
| Marrom | (73,1 ± 6,3) d |
| Azul | (134,9 ± 17,8) c |
| Dourado | (298,7 ± 31,9) b |
| Verde | (441,4 ± 20,8) a |

Médias ± desvio padrão (9 repetições) indicadas pela mesma letra não diferiram entre si pelo teste de Duncan a 5% de probabilidade.

Os elementos selecionados para levantamento dos perfis foram os mesmos inseridos em perfis de profundidade de XPS para filmes coloridos por interferência: Fe, Cr, O e Ni, relatados na literatura por Sone *et al.* (1991). É interessante comentar que tais elementos, com exceção do Ni, foram os mesmos encontrados nas análises de EDS realizadas por Junqueira *et al.* (1997).

Como esperado, os valores das espessuras apresentados na Tabela V.1 foram significativamente diferentes ($p < 0,05$) para as quatro cores estudadas. Estes valores são comparáveis a resultados obtidos por Junqueira *et al.* (1998) a partir de perfis de concentração obtidos por espectroscopia Auger de filmes de coloração por interferência depositados por processo químico. Os valores encontrados para os filmes de coloração em dourado e em verde foram, respectivamente, 300 e 400 nm. Blower *et al.* (1974), a partir de técnicas de espectrofotometria de refletância, estimaram a espessura óptica de filmes coloridos por interferência a partir de processo químico e encontraram 0,5 μm para o verde e 0,02 μm para o bronze.

Observa-se em todos os perfis da Figura 5.4 que ocorreu um decréscimo na intensidade do oxigênio do filme até atingir valor próximo a zero na matriz de aço inoxidável. Para o ferro e o níquel a situação foi inversa, ou seja, a intensidade variou de zero no filme até atingir um valor máximo e constante no metal base. Já para o cromo o comportamento observado foi contrário ao esperado, ou seja, a intensidade foi mais baixa na região do óxido que na matriz. Parker *et al.* (1997), ao investigar os fatores que afetam a emissão dos elementos analisados em sistemas de EEOC providos de fonte de rádio frequência, mostraram que em amostras não condutoras ocorrem normalmente perdas de potência que resultam no decréscimo da emissão de sinais de seus elementos. Segundo estes autores isto ocorre devido às propriedades

dielétricas das amostras não condutoras. Dessa maneira, acredita-se que a inversão observada para o cromo pode ser atribuída à natureza isolante do filme de interferência, que faz com que a emissividade deste elemento seja menor no filme do que no metal base.

5.1.3. Influência da espessura nas propriedades mecânicas dos conjugados

5.1.3.1. Resistência mecânica

As curvas força-deslocamento obtidas por EPI para os quatro conjugados estudados estão apresentadas, juntamente com a do substrato, na Figura 5.5. Os valores dos parâmetros determinados a partir do processamento destas curvas, tais como a dureza universal (DU), o módulo de elasticidade (E) e o trabalho total elástico-plástico (W_{total}), são apresentados na Tabela V.2.

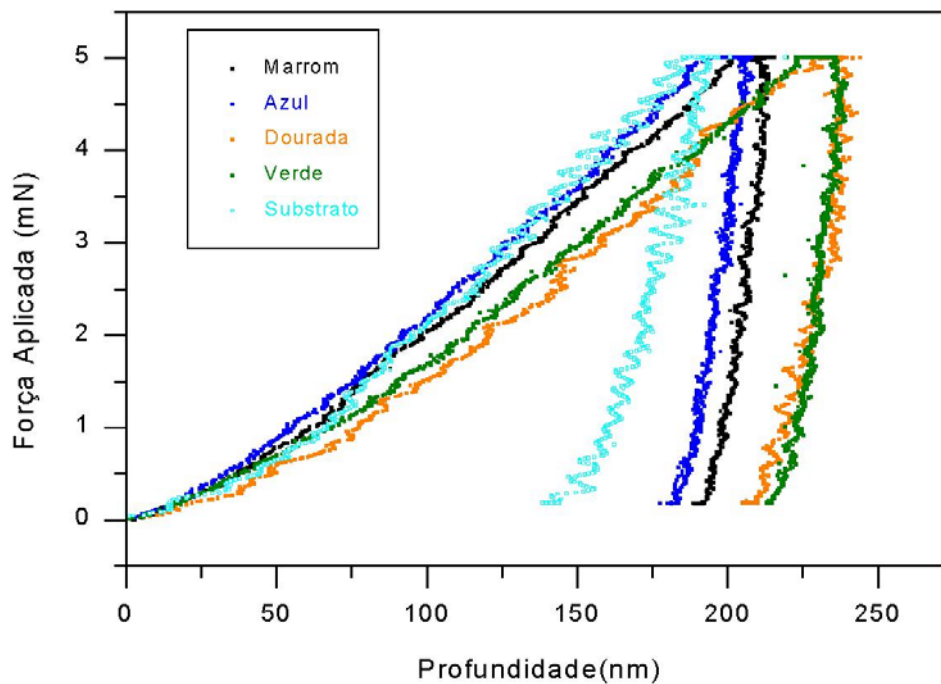


Figura 5.5. Curvas força-deslocamento do substrato e de amostras coloridas por interferência, obtidas em ensaios EPI com uma carga de 5 mN.

Tabela V.2. Dureza universal (DU), módulo de elasticidade (E), trabalho total elástico-plástico (W_{total}) e índice de plasticidade (H/E) de amostras coloridas por interferência. EPI 5 mN.

| Amostra | DU (MPa) | E (Gpa) | W_{total} (nJ) | H/E |
|----------------|--------------------|-----------------|------------------------------------|------------|
| substrato | 5414,0 a | 78,1 np | 365,7 z | 0,064 |
| marron | 4204,1 bc | 124,7 m | 428,3 y | 0,034 |
| azul | 4535,9 b | 111,2 mn | 434,9 y | 0,040 |
| dourada | 3127,0 d | 61,9 p | 480,0 x | 0,050 |
| verde | 3504,4,1 cd | 49,8 p | 508,3 xy | 0,070 |

Médias (cinco repetições) indicadas pela mesma letra na mesma coluna não diferiram entre si pelo teste de Duncan a 5% de probabilidade.

Observa-se na Figura 5.5 que as curvas força-deslocamento do substrato e dos conjugados obtidos com os filmes de diferentes espessuras são muito semelhantes, ocorrendo no entanto uma diferença no posicionamento das mesmas. Observa-se ainda que as curvas dos conjugados formados pelos filmes de menores espessuras, tais como 73,1 nm e 134,9 nm respectivamente, marrom e azul, estão mais próximas da curva do substrato. Já as curvas das amostras onde as espessuras encontradas foram maiores: 298,7 e 441,4 nm para os filmes dourado e verde, respectivamente, ocorre um maior distanciamento da curva do substrato. Os deslocamentos observados sugerem uma diferença no comportamento mecânico dos conjugados em relação ao do substrato.

Os valores encontrados para a profundidade máxima de penetração nas amostras estudadas estão apresentados na Tabela V.3. Observa-se, nesta tabela, que os maiores valores de profundidade de penetração foram encontrados para os conjugados com filmes mais espessos, o que está relacionado à menor dureza dos mesmos (Tabela V.2). Percebe-se, ainda, que a diferença percentual entre a penetração na carga máxima das amostras coloridas em relação ao substrato, dada por $100(p_{am} - p_{sub})/p_{sub}$, é maior para os conjugados com filmes mais espessos, confirmando o maior distanciamento dos mesmos em relação ao substrato. Salienta-se também a maior energia consumida na deformação elástico-plástica (W_{total}) para as amostras verde e dourada. Tendências contrárias foram encontradas por Wittling *et al.* (1995), ao comparar as curvas força-deslocamento de filmes de nitreto de titânio em substratos de silício, aço e safira. Este é o comportamento esperado para filmes duros

como os de nitreto de titânio. Este fato contribui para concluirmos que os filmes de interferência estudados são mais macios que o substrato e que, o aumento na espessura dos filmes resulta no decréscimo de sua dureza.

Tabela V.3. Profundidade máxima de penetração (p_{max}) e diferença percentual entre este parâmetro nas amostras coloridas por interferência e no substrato, $100(p_{am} - p_{sub})/p_{sub}$. EPI 5 mN.

| Amostra | p_{max} (nm) | $100(p_{am} - p_{sub})/p_{sub}$ (%) |
|----------------|----------------------------------|---|
| substrato | 188,0 z | --- |
| marrom | 212,0 y | 12,77 |
| azul | 205,0 y | 9,04 |
| dourada | 247,0 x | 31,38 |
| verde | 234,0 x | 24,47 |

Média (cinco repetições) indicadas pela mesma letra não diferiram entre si pelo teste de Duncan a 5% de probabilidade.

5.1.3.2. Resistência ao desgaste

Os resultados obtidos para a resistência ao desgaste por abrasão das amostras coloridas em marrom, azul, dourado e verde são apresentados na Tabela V.4.

Tabela V.4. Número de ciclos abrasivos de amostras de aço inoxidável colorido em marrom azul, dourado e verde em ensaios de resistência ao desgaste, utilizando papel abrasivo de CrO_3 0,5 μ m a 30 N.

| Amostra | Número de ciclos abrasivos |
|----------------|-----------------------------------|
| Marrom | 57 c |
| Azul | 70 c |
| Dourado | 90 b |
| Verde | 150 a |

Média (três repetições) indicadas pela mesma letra não diferiram entre si pelo teste de Duncan a 5% de probabilidade.

Os valores da Tabela V.4 indicam que os conjugados formados com filmes mais espessos, verde e dourado, tem uma maior resistência ao desgaste que os revestidos com filmes mais finos. Como a medida do desgaste é feita pela resistência à remoção dos filmes, é razoável esperar que os filmes mais finos sejam removidos mais rapidamente. Quando estes resultados são confrontados com os obtidos nos ensaios EPI, observa-se que os filmes menos duros são os mais resistentes ao desgaste. Por outro lado, os filmes verde e dourado apresentaram módulos de elasticidade mais baixos e mais próximos do valor medido para o substrato. Segundo Leyland e Matthews (2000), o comportamento tribológico de filmes finos nanoestruturados é favorecido quando estes apresentam uma relação H/E maior. Além disso, comentam que é desejável que o módulo de elasticidade do filme esteja ligeiramente abaixo do módulo de elasticidade do substrato. Conforme podemos constatar na Tabela V.2, o conjugado verde é o que apresentou a relação H/E mais alta (0,070), seguido do dourado (0,050). Na mesma tabela, observa-se que ambos os conjugados apresentaram valores de módulo de elasticidade mais baixos que o do substrato. Estas evidências ajudam a explicar a maior resistência ao desgaste encontrada para as amostras de cor verde e dourada.

Assim, podemos inferir que as quatro amostras de aço inoxidável colorido parecem estar divididas em dois grupos: aquelas com filmes de coloração mais finos, marrom e azul, que apresentam comportamento mecânico próximo ao do substrato; e as com filmes de coloração mais espessos, verde e dourado, cujo comportamento mecânico se distancia mais do substrato. No entanto, apesar do aumento da espessura do filme resultar em filmes mais macios, estes últimos mostraram-se mais resistentes ao desgaste.

5.2. Morfologia dos Filmes de Interferência

5.2.1 Nanoporosidade

A morfologia dos filmes de interferência obtidos por corrente pulsada, utilizando pulsos de 1, 2, 3 e 4 segundos de duração, está ilustrada nas imagens de MEVAR das Figuras 5.6, 5.7 e 5.8, para as densidades de corrente de 0,4, 0,5 e 0,6 A/dm², respectivamente.

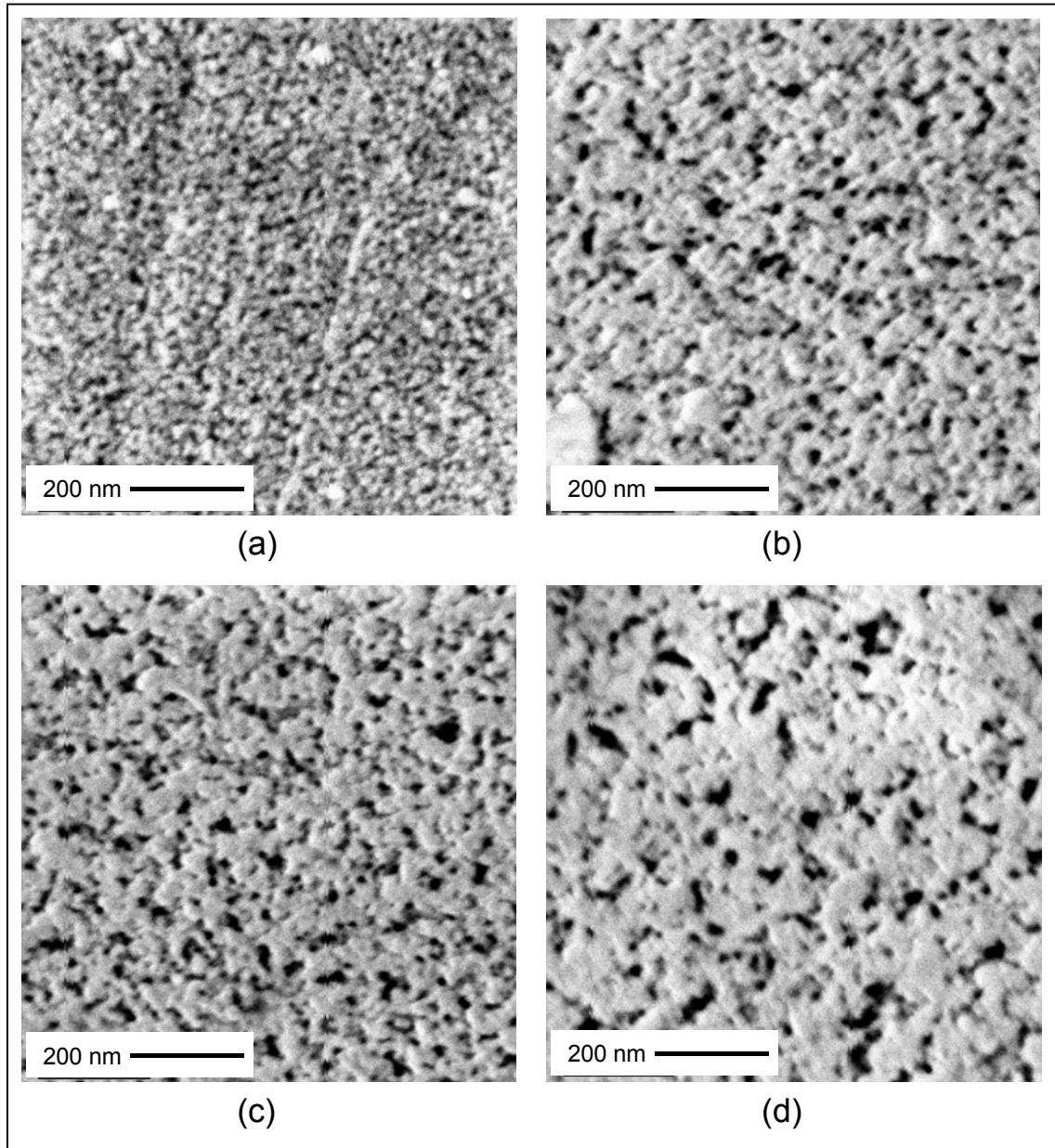


Figura 5.6. Imagens típicas de MEVAR da superfície de amostras de aços inoxidáveis coloridos em dourado por processo eletroquímico em densidade de corrente de $0,4 \text{ A/dm}^2$ com tamanhos de pulsos de (a) um, (b) dois; (c) três e (d) quatro segundos. Ampliação original: 100 000 X.

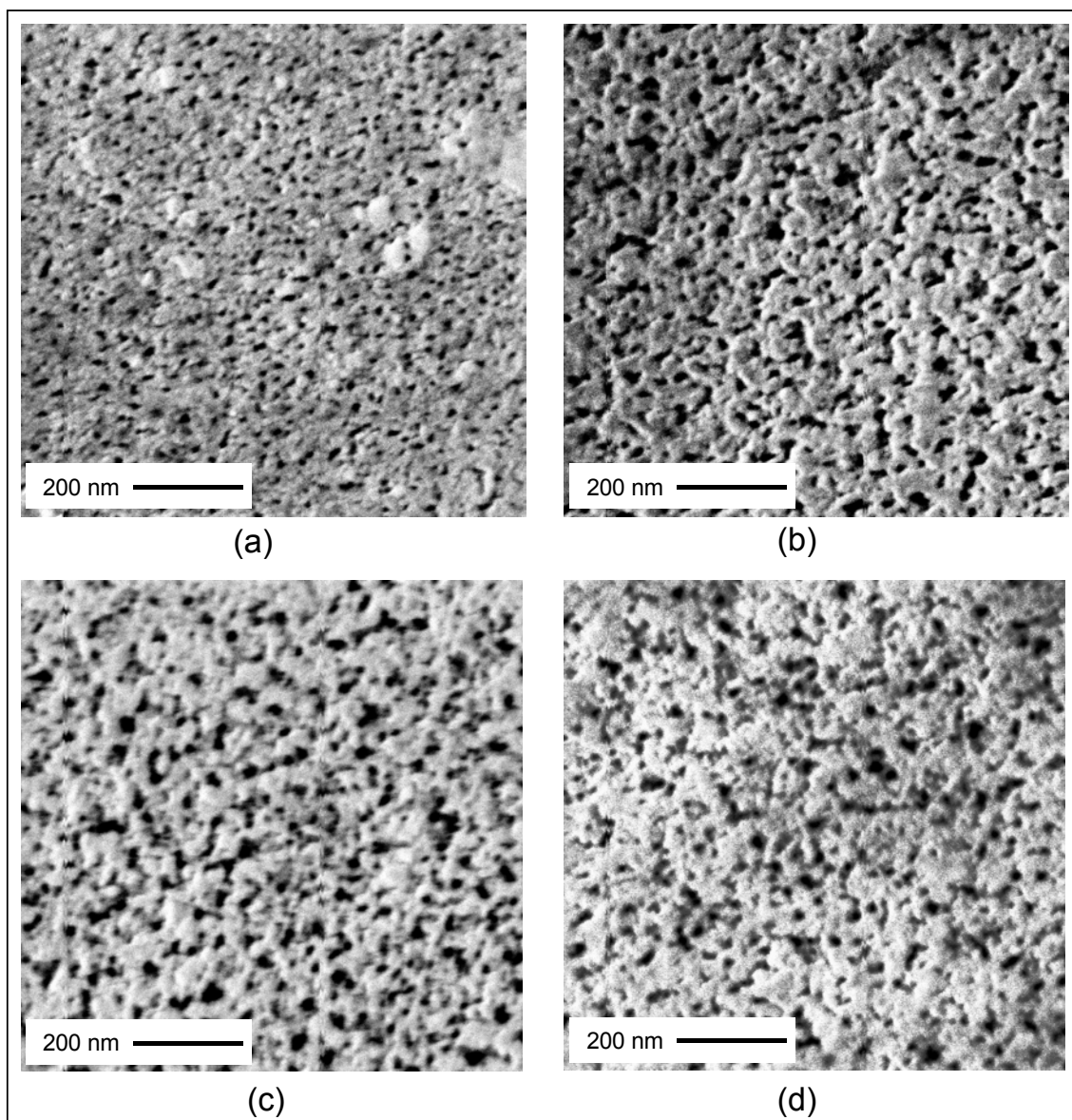


Figura 5.7. Imagens típicas de MEVAR da superfície de amostras de aço inoxidáveis coloridos em dourado por processo eletroquímico em densidade de corrente de $0,5 \text{ A/dm}^2$ com tamanhos de pulsos de (a) um, (b) dois; (c) três e (d) quatro segundos. Ampliação original : 100 000 X.

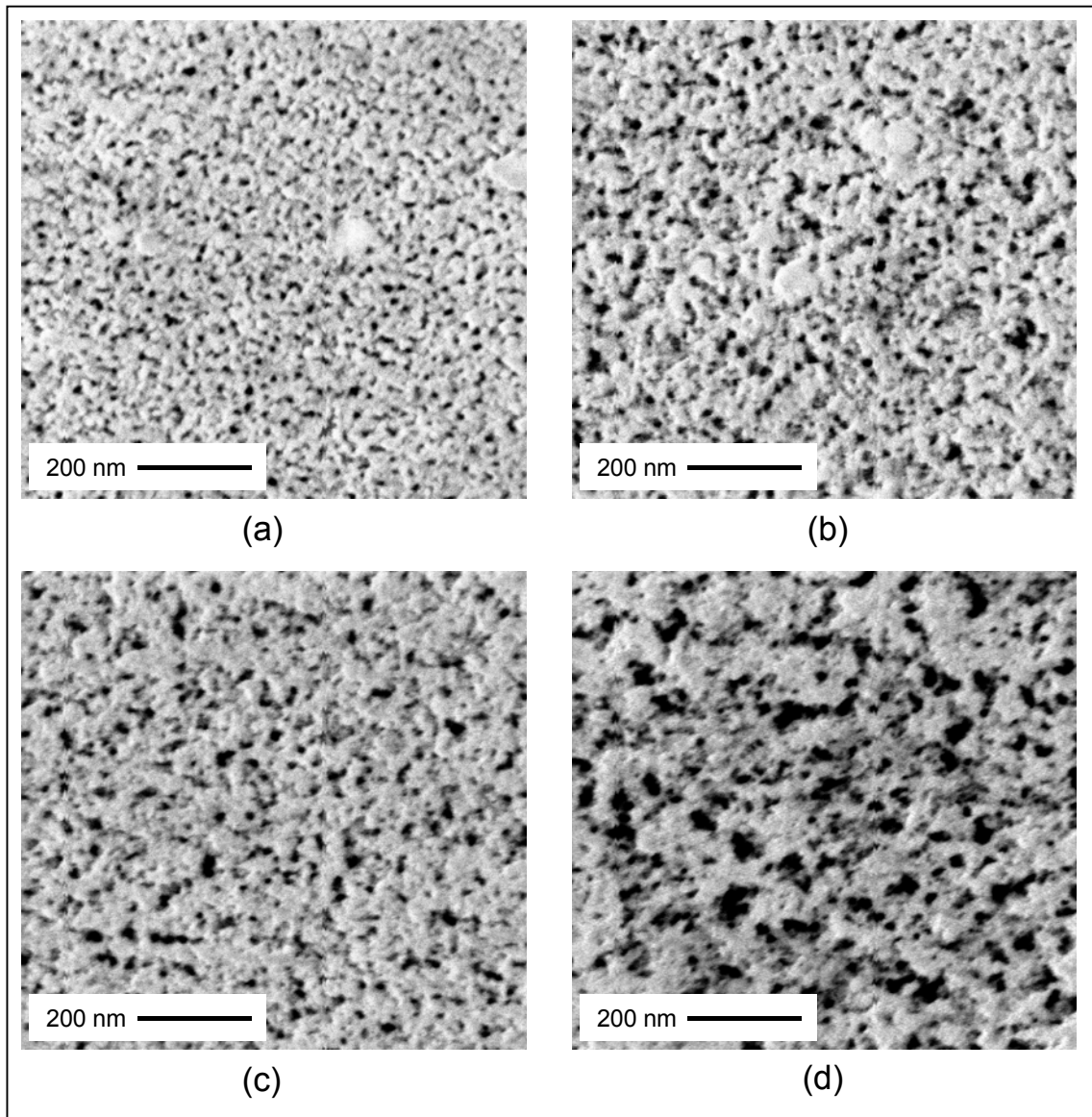


Figura 5.8. Imagens típicas de MEVAR da superfície de amostras de aços inoxidáveis coloridos em dourado por processo eletroquímico em densidade de corrente de $0,6 \text{ A/dm}^2$ com tamanhos de pulsos de (a) um, (b) dois; (c) três e (d) quatro segundos. Ampliação original: 100 000 X.

Para simplificar a discussão dos resultados apresentados a seguir, os pulsos mencionados serão denominados P1, P2, P3 e P4, e as densidades de corrente C4, C5 e C6. Dessa maneira, os doze tratamentos em estudo neste trabalho, combinando as condições operacionais de tamanho de pulso e densidade de corrente, passarão a ser denominados de 4/1 (tratamento realizado na densidade de corrente $0,4 \text{ A/dm}^2$ com pulso de tamanho 1), 4/2, 4/3, 4/4 e assim sucessivamente para as demais condições, conforme descrito na Tabela IV.1.

Nas imagens das Figuras 5.6 a 5.8, percebe-se com clareza que a estrutura superficial dos filmes foi influenciada pelo tamanho dos pulsos. Em todas as imagens apresentadas, observa-se que os filmes não são contínuos, a presença de vazios e descontinuidades é evidente. Para cada uma das três condições de densidade de corrente, nota-se que o aumento do tamanho dos pulsos de P1 para P4, parece provocar o aparecimento de poros de maior diâmetro e o decréscimo do número de poros de menor tamanho. Percebe-se, ainda, que nas amostras onde ocorre predominância de poros maiores, como as obtidas com o maior pulso, P4, o número total de poros é menor que nas amostras obtidas com pulsos menores, onde a incidência de poros de menor tamanho é mais evidente.

Para quantificação das diferenças entre os doze tratamentos realizados, as imagens foram processadas para cálculo dos parâmetros morfológicos: diâmetro médio de poros, porcentagem da área porosa, número total de poros, e da distribuição de tamanho de poros na faixa de 4 a 36 nm. Nas tabelas V.5, V.6 e V.7 são apresentados os valores médios destes parâmetros para cada uma das condições estudadas.

A análise das tabelas V.5 a V.7 indica que, de maneira geral, os poros com maiores diâmetros médios estão concentrados nos filmes eletrodepositados com pulsos de maior duração (P4) e na densidade de corrente mais elevada (C6). Já para a porcentagem de área porosa, nas correntes C4 e C5 e, para o número total de poros esta tendência se inverte. É importante ressaltar que a análise de variância mostrou ser também significativa a interação entre as variáveis tamanho de pulso e densidade de corrente e os parâmetros morfológicos diâmetro médio de poros e porcentagem de área porosa. Isto explica porque o aumento da corrente afeta diferentemente o diâmetro dos poros, dependendo do pulso utilizado. Por exemplo para o pulso P1, o diâmetro dos poros aumenta com a corrente, o que não ocorre com o pulso P2.

Tabela V.5. Diâmetro médio de poros (nm) na superfície de amostras de filmes de interferência obtidos nos doze tratamentos delineados.

| Corrente | Pulso | | | |
|-----------|---------------|----------------|----------------|----------------|
| | P1 | P2 | P3 | P4 |
| C4 | 7,4 yc | 12,3 xa | 11,0 xb | 12,7 xa |
| C5 | 8,2 xb | 10,0 ya | 9,7 ya | 10,0 ya |
| C6 | 8,6 xc | 11,9 xb | 11,7 xb | 12,9 xa |

Médias (4 repetições) indicadas pela mesma letra em uma mesma linha (a, b, c) ou em uma mesma coluna (x, y) não diferiram entre si pelo teste de Duncan a 5% de probabilidade.

Tabela V.6. Porcentagem de área porosa na superfície de amostras de filmes de interferência obtidos nos doze tratamentos delineados.

| Corrente | Pulso | | | |
|-----------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| | P1 | P2 | P3 | P4 |
| C4 | 15,21 xa | 15,54 zb | 18,49 yb | 13,26 yc |
| C5 | 11,62 yb | 11,31 xb | 13,02 xb | 7,80 zc |
| C6 | 8,93 zb | 16,65 ya | 12,74 ya | 17,40 xc |

Médias (4 repetições) indicadas pela mesma letra em uma mesma linha (a, b, c) ou em uma mesma coluna (x, y, z) não diferiram entre si pelo teste de Duncan a 5% de probabilidade.

Tabela V.7. Número total de poros na superfície de amostras de filmes de interferência obtidos nos doze tratamentos delineados.

| Corrente | Pulso | | | |
|-----------|---------------|---------------|---------------|----------------|
| | P1 | P2 | P3 | P4 |
| C4 | 971 xa | 641 xb | 562 xc | 375 yzd |
| C5 | 528 za | 567 ya | 600 xa | 369 bz |
| C6 | 721 ya | 703 xa | 569 bx | 492 cx |

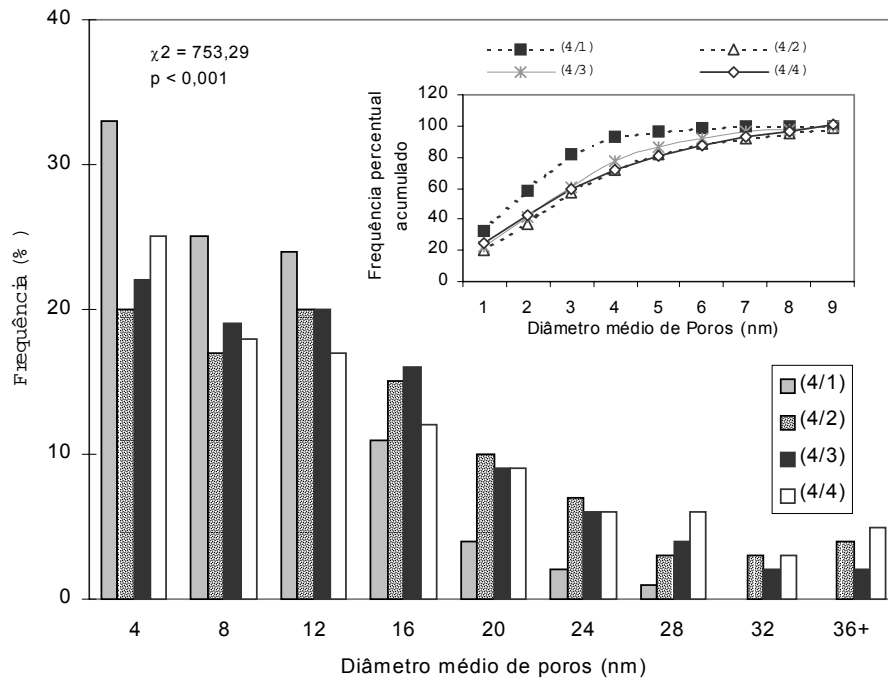
Médias (4 repetições) indicadas pela mesma letra em uma mesma linha (a, b, c) ou em uma mesma coluna (x, y, z) não diferiram entre si pelo teste de Duncan a 5% de probabilidade.

A distribuição de tamanho de poros está apresentada nos histogramas das Figuras 5.9 para as três densidades de corrente e na Figura 5.10 para os quatro tamanhos de pulsos investigados. Para cada uma das distribuições foi também traçada e inserida

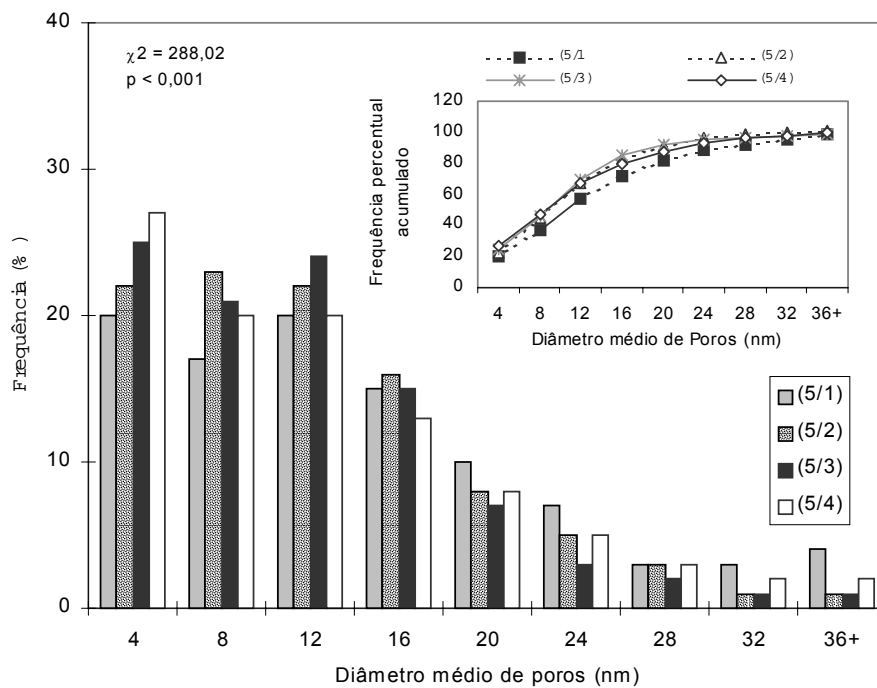
como gráfico secundário a curva percentual acumulada (ogiva) para as mesmas classes de diâmetro de poros na faixa de 4 a 36 nm.

Para ambas as variáveis operacionais dos tratamentos de coloração, densidade de corrente e tamanho de pulso, foi encontrada diferença significativa ($p < 0,001$) na distribuição de tamanho de poros entre os tratamentos estudados. Os valores encontrados para o qui-quadrado (χ^2), estão inseridos nos gráficos das Figuras 5.9 e 5.10.

A análise comparativa dos histogramas indica que a distribuição de tamanho de poros não é homogênea. Nas três condições de densidade de corrente avaliadas, o pulso de menor tamanho, P1, é o que dá origem ao filme de interferência com maior incidência de poros pequenos (~4 nm), na seguinte ordem de densidades de corrente: C4 (33%)>C6 (22%)>C5 (20%). A curva de frequência acumulada mostra que a condição 4/1 está mais distanciada das outras duas de mesmo tamanho de pulso, 5/1 e 6/1, as quais, por sua vez, estão bem próximas entre si. Assim, para a condição de corrente C4, 82% dos poros estão abaixo de 12 nm, enquanto que para as densidades de corrente C5 e C6 este percentual é de 57 e 61%, respectivamente. Para o pulso P2, a incidência de poros de menor diâmetro obedece à seqüência de densidades de corrente: C6>C5>C4. Para os pulsos P3 e P4, estas seqüências são C5>C4>C6 e C6>C4>C5, respectivamente. Já a incidência dos poros de diâmetro médio maior que aproximadamente 36 nm ocorreu para o pulso de maior tamanho, P4, na seguinte ordem de densidades de corrente: C6>C4>C5. Para os pulsos P2 e P3, as seqüências são C6>C5>C4 e C5>C4>C6, respectivamente. Para os pulsos P4 e P1 as diferenças são tão facilmente perceptíveis quanto as constatadas pela observação das imagens de MEVAR destas condições (Figuras 5.6 a 5.8). Tais diferenças estão ainda mais reforçadas para as condições 4/1 e 6/4, para as quais ocorre o maior distanciamento entre as respectivas ogivas (Figura 5.11). Assim por exemplo, enquanto que na condição 4/1 82% dos poros estão abaixo de 12 nm, para a condição 6/4 apenas 60% encontram-se nesta situação.

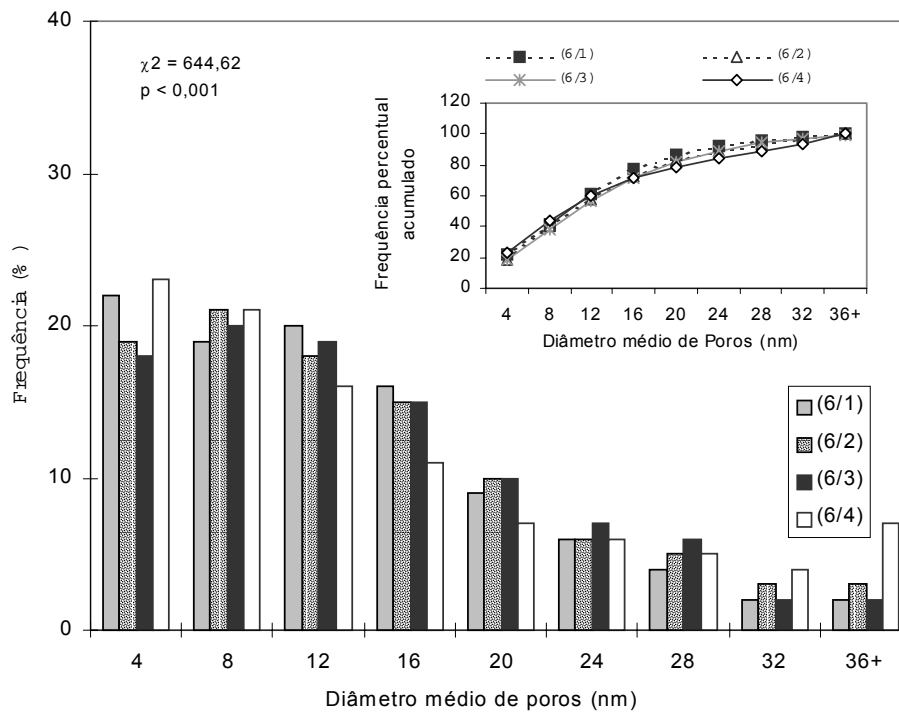


(a)



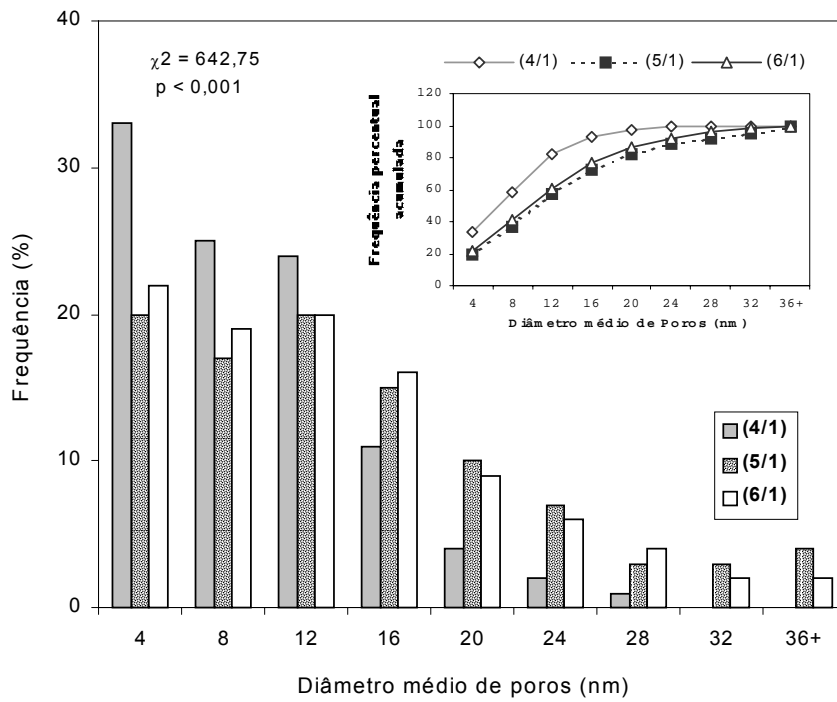
(b)

Figura 5.9. Distribuição de freqüência do diâmetro de poros de filmes de coloração por interferência obtidos com os pulsos P1, P2, P3 e P4, nas densidades de corrente de 0,4 (a) e 0,5 (b) segundos.

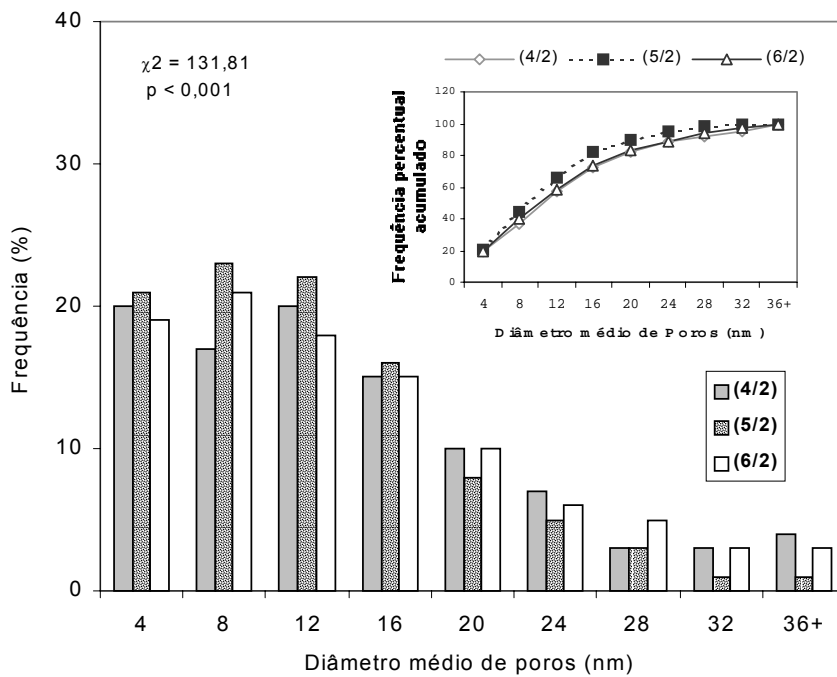


(c)

Figura 5.9. (continuação) Distribuição de freqüência do diâmetro de poros de filmes de coloração por interferência obtidos com os pulsos P1, P2, P3 e P4, na densidade de corrente de 0,6 A/dm² (c).

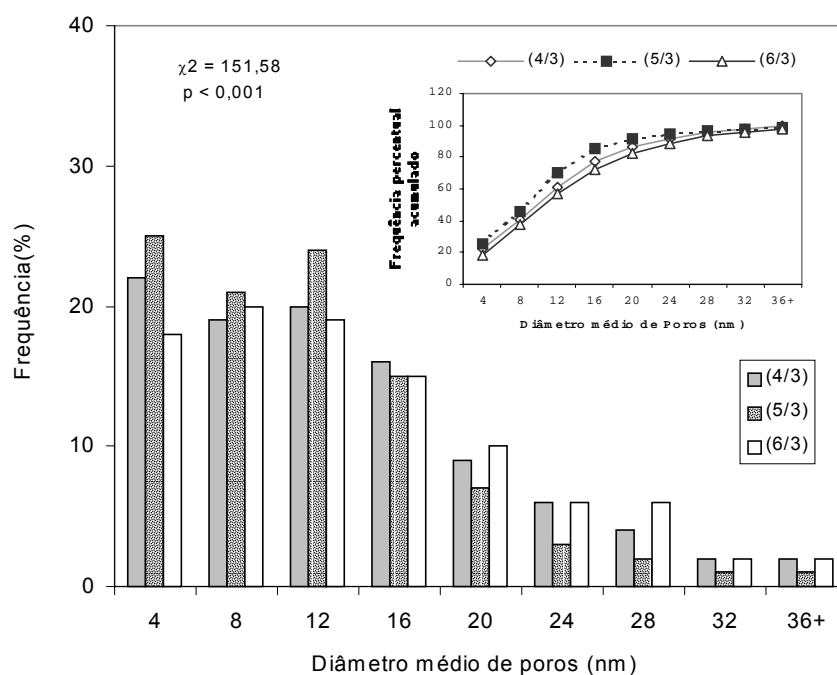


(a)

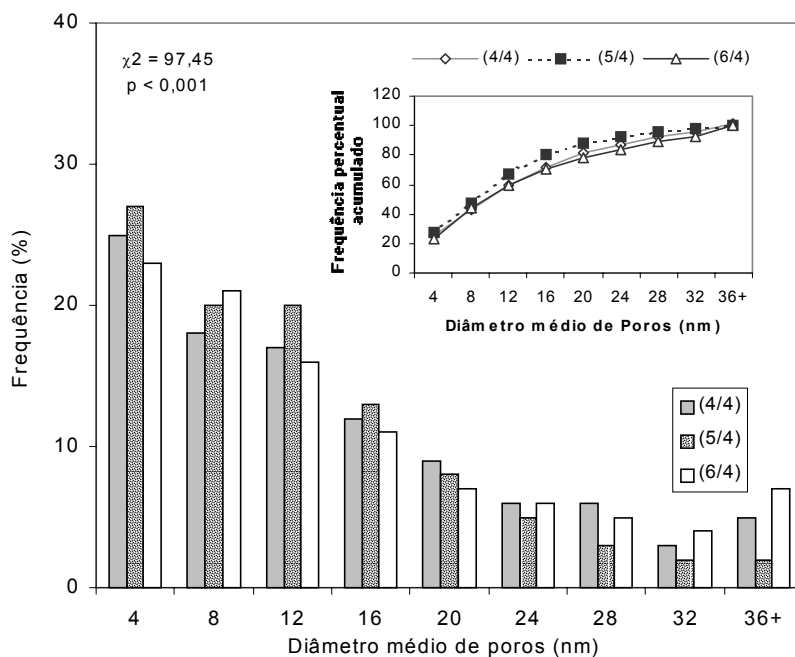


(b)

Figura 5.10. Distribuição de freqüência do diâmetro de poros de filmes de coloração por interferência obtidos nas densidades de corrente C4, C5 e C6 para os pulsos de tamanhos iguais a um (a) e a dois segundos (b).



(c)



(d)

Figura 5.10. (continuação) Distribuição de freqüência do diâmetro de poros de filmes de coloração por interferência obtidos nas densidades de corrente C4, C5 e C6, para os pulsos de tamanhos iguais a três (c) e a quatro (d) segundos.

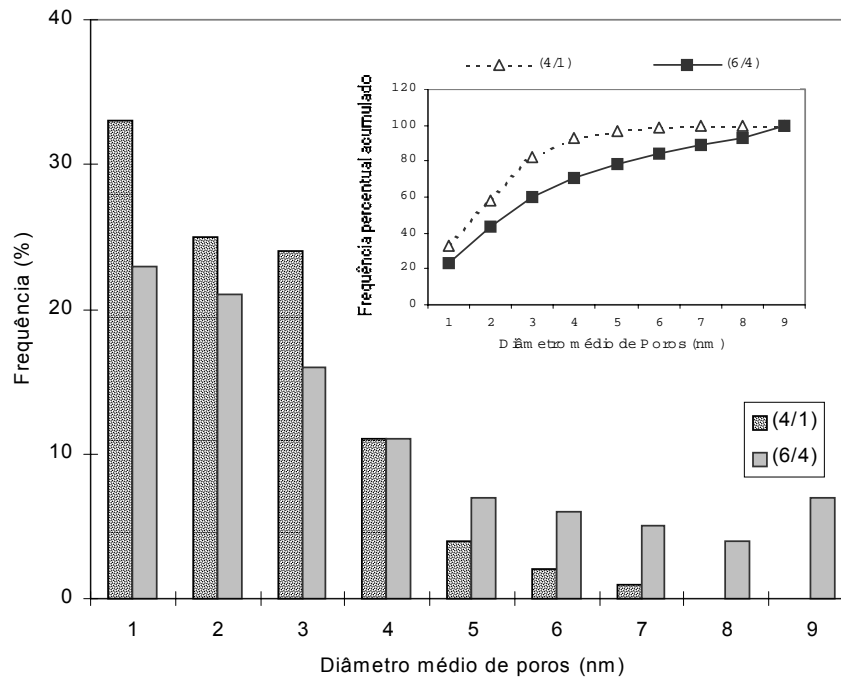


Figura 5.11. Distribuição de frequência dos diâmetros de poros de filmes de coloração por interferência obtidos nas condições de alta (6/4) e baixa porosidade (4/1).

Assim, pode-se dizer que ao se fixar a densidade de corrente o aumento do tamanho do pulso resulta em amostras com predominância de poros de maior diâmetro, porém com menor número total de poros e menor porcentagem de área porosa. Dessa maneira, poderíamos inferir que o decréscimo do tamanho do pulso provoca uma densificação do filme. Na direção oposta estão os filmes obtidos em tamanhos de pulsos maiores, como na condição P4, onde o número de poros é menor quando comparado, por exemplo, ao do filme produzido com o pulso P1. Neste último filme, porém, a maioria dos poros apresentam diâmetros proporcionalmente maiores, o que dá um aspecto de menor compactação ao filme. O distanciamento entre as ogivas obtidas para as condições 4/1 e 6/4 (Figura 5.11) reforça a existência dos dois tipos de filmes: um mais denso ou menos poroso e outro menos compacto ou mais poroso. Com base nestas observações, convencionou-se, neste trabalho, que as amostras onde predominam poros com diâmetros maiores serão qualificadas como sendo de “alta porosidade” e na situação inversa, de “baixa porosidade”. Pretende-se, então, a partir deste parágrafo, utilizar esta terminologia no prosseguimento desta discussão.

5.2.2. Nanorugosidade

Os valores de rugosidade foram expressos pela rugosidade média quadrática (R_q) obtida nas imagens de MFA, conforme descrito na seção 4.3.2. As imagens foram adquiridas em varreduras de $(2 \times 2) \mu\text{m}^2$, com o objetivo de que o parâmetro medido ficasse localizado no filme e não incluísse os sulcos provenientes dos contornos de grão ou riscos eventuais existentes na superfície da amostra. Para comprovação deste efeito, foram realizadas medidas de rugosidade em varreduras de até $(50 \times 50) \mu\text{m}^2$. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 5.12 e mostram que, tanto para o substrato, como para o filme de interferência, os valores de R_q aumentam quando a área varrida pela sonda aumenta, o que certamente é decorrente do aumento das áreas cobertas por riscos e contornos de grão. Portanto, deve ficar claro que os valores de rugosidade apresentados neste trabalho estão numa escala muito abaixo da normalmente utilizada em um perfilômetro convencional. Por questão de conveniência, os valores de rugosidade apresentados na discussão que se segue serão nomeados como nanorugosidade.

As medidas de nanorugosidade (R_q) para os doze tratamentos realizados, conforme descrito na seção 4.3.2, estão apresentadas na Tabela V.8.

Tabela V.8. Nanorugosidade, R_q (nm), determinada por MFA na superfície de amostras de filmes de coloração por interferência obtidos nos doze tratamentos delineados.

| Corrente | Pulso | | | |
|-----------|----------------|---------------|---------------|----------------|
| | P1 | P2 | P3 | P4 |
| C4 | 5,0 cx | 6,4 bx | 5,6 cy | 9,5 ay |
| C5 | 4,1 cy | 6,7 bx | 6,2 bx | 8,4 az |
| C6 | 4,7 cxy | 5,2 cy | 6,7 bx | 11,1 ax |

Médias (9 repetições) indicadas pela mesma letra em uma mesma linha (a,b,c) ou em uma mesma coluna (x, y, z) não diferiram entre si pelo teste de Duncan a 5% de probabilidade.

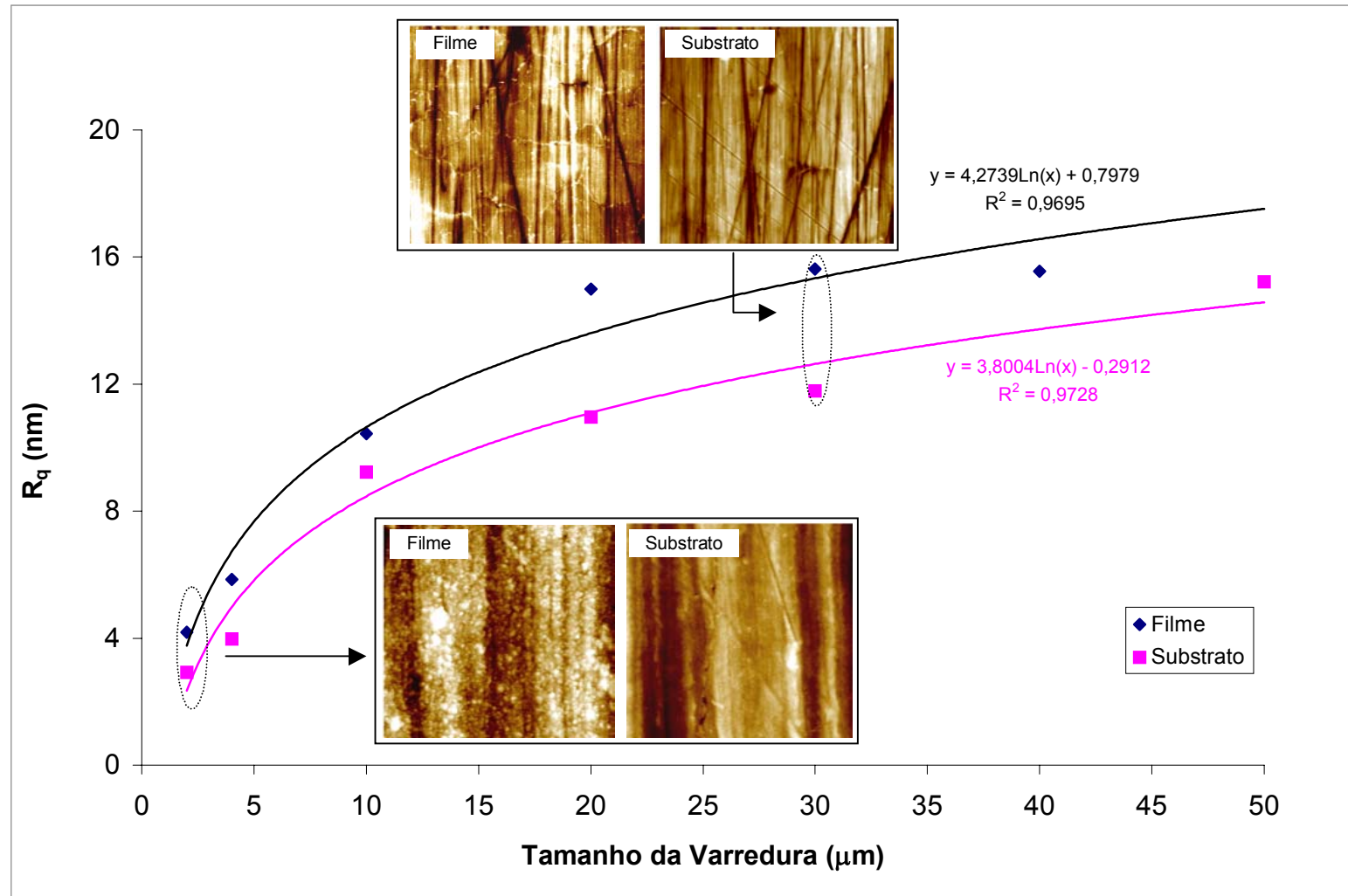


Figura 5.12. Efeito do tamanho da varredura na medida de R_q (nm).

Uma análise da Tabela V.8 indica que, de maneira geral, os maiores valores de R_q estão concentrado nas amostras produzidas com pulsos maiores, P3 e P4, nesta ordem, para todas as condições de densidade de corrente. Por outro lado, o aumento do tamanho do pulso mostrou uma tendência de aumentar a nanorugosidade, sem contudo mostrar diferenças entre os pulsos de tamanho dois e três. É interessante ainda ressaltar que apesar da densidade de corrente não ter afetado a nanorugosidade para todos os pulsos, na análise de variância a interação deste fator com o tamanho de pulso foi significativa. Este efeito fica ressaltado ao se comparar o valor encontrado para a nanorugosidade, $R_q = 11,1$ nm para a amostra de mais alta porosidade (6/4), contra $R_q = 5,0$ nm para a amostra de mais baixa porosidade (4/1).

Imagens de MFA típicas do aço colorido, obtidas em duas das doze condições de coloração avaliadas, resultando em filmes de baixa (4/1 DM = 7,4 nm) e alta (6/4 DM = 12,9 nm) nanoporosidades, estão mostradas na Figura 5.13. As curvas de DPE (densidade de potência espectral) obtidas conforme descrito na seção 4.3.2 para estas duas condições estão apresentadas na Figura 5.14. A diferença de nanorugosidade das duas condições de alta e baixa porosidades está também evidenciada nestas curvas. Observa-se que a inclinação das duas curvas é semelhante, o que está relacionado com a dimensão das imagens de MFA. Por outro lado, percebe-se que a amostra de mais baixa porosidade sofre uma redução na potência para todos os comprimentos de onda quando comparada com a mais porosa.

Curvas semelhantes foram apresentadas por Kiely *et al.* (1997), quando investigaram o efeito de planarização nas curvas de DPE em uma imagem de uma superfície de silício fraturada. Este fato reforça a hipótese que as superfícies das duas amostras de filmes de interferência estudadas devem ter estruturas semelhantes e a menos porosa deve ser mais plana que a mais porosa.

As evidências apontadas acima reforçam os resultados obtidos a partir das medidas de R_q . Assim, foi possível comparar a nanorugosidade dos filmes de interferência em dois níveis de porosidade, utilizando duas medidas alternativas, R_q e DPE. Há de se considerar, no entanto, que ambas as medidas são dependentes das condições em que foram adquiridas as imagens de MFA. Dessa maneira, as duas amostras só poderão ser comparadas se todas as medidas de MFA forem realizadas exatamente nas mesmas condições.

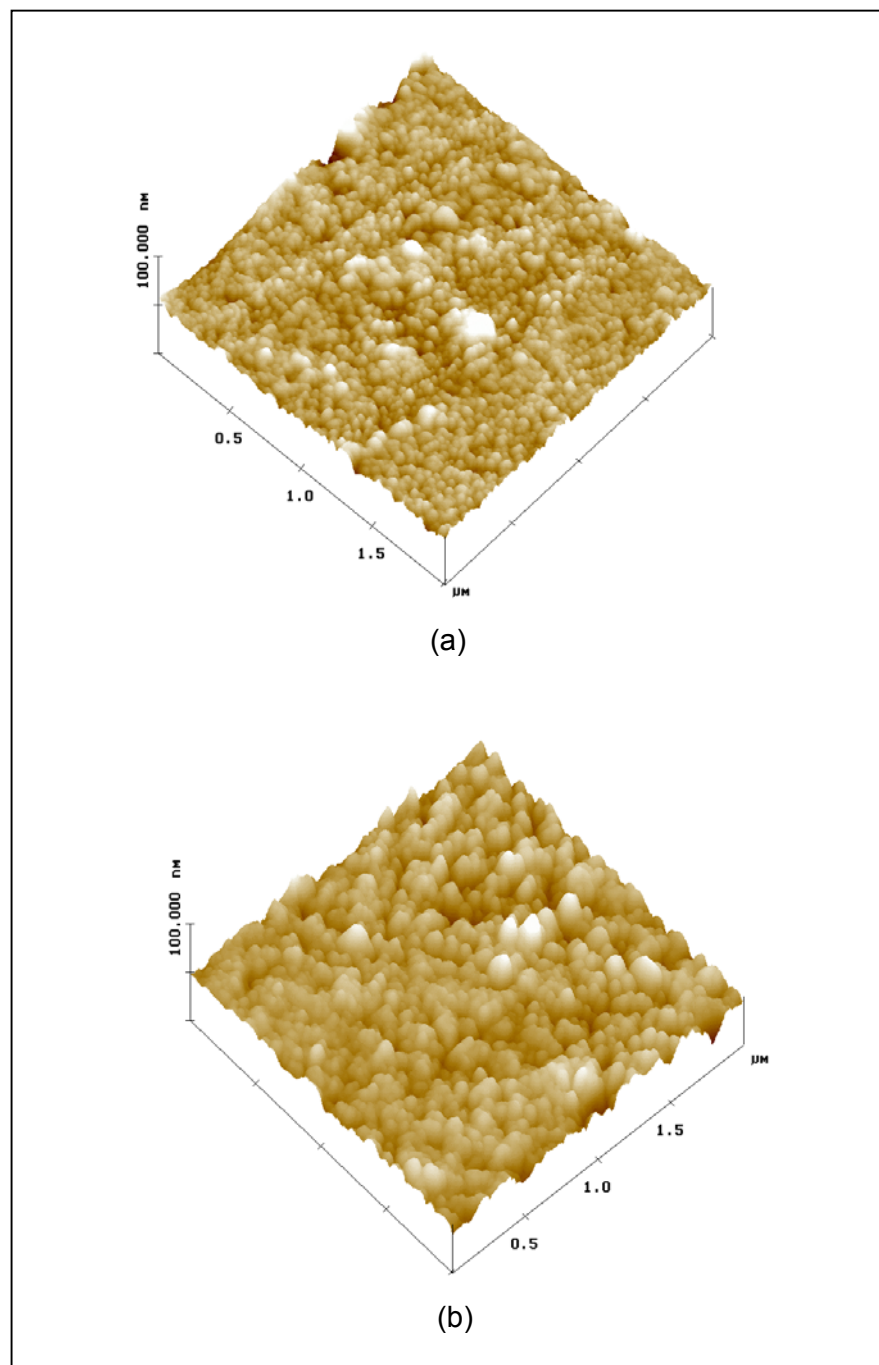


Figura 5.13. Imagens de MFA de filmes de coloração por interferência obtidos em níveis de baixa (a) e alta porosidade (b).

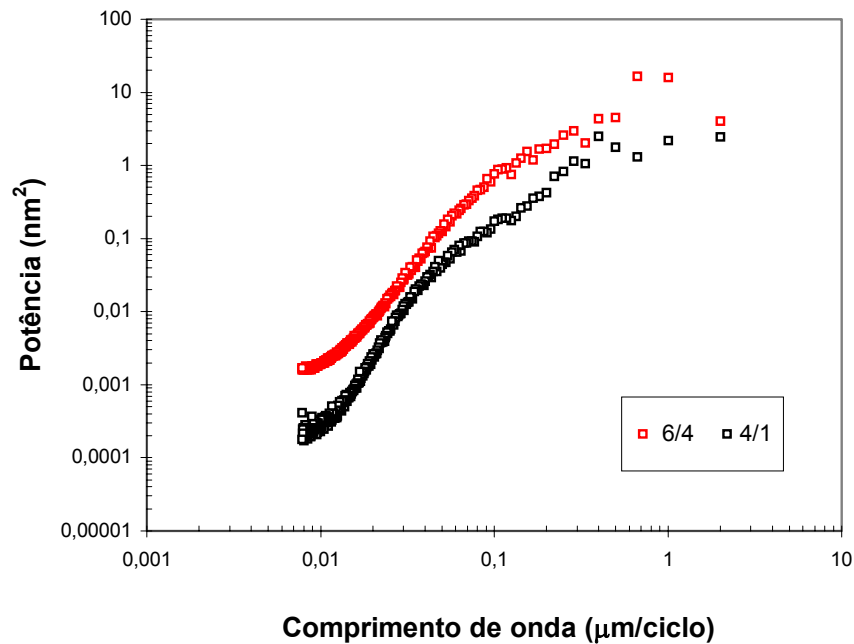


Figura 5.14. Curvas de DPE das imagens de MFA de filmes de interferência para dois níveis de porosidade: baixa (4/1) e alta (6/4).

O fato do efeito da densidade de corrente na nanorugosidade não ter sido detectado por MFA, pode estar associado à falta de sensibilidade desta técnica. O diâmetro da sonda utilizada (10 a 20 nm), pode ter comprometido o mapeamento das estruturas menores, provocando distorções nas imagens de MFA que impediram a detecção das mesmas diferenças morfológicas observadas por MEVAR (seção 5.2.1).

Existe uma concordância generalizada na literatura (Russell *et al.* 2001; Neves *et al.*,1999; Westra *et al.*,1995; Kiely *et al.*,1997) que a presença de artefatos em imagens de microscopia de força atômica de filmes finos ou em superfícies com estruturas menores que a geometria das pontas utilizadas é um fator crítico na distorção de tais imagens. Os resultados obtidos a partir das imagens de MEVAR, indicam que os filmes coloridos por interferência são constituídos de estruturas nanométricas da ordem de 10 nm (Tabela V.5), as quais são menores que o diâmetro da ponta utilizada (10 a 20 nm). Dessa maneira, sabe-se que as imagens de MFA das amostras nas doze condições experimentais delineadas neste trabalho devem estar igualmente distorcidas, já que foram adquiridas exatamente nas mesmas condições. Além disso, é difícil perceber nas imagens adquiridas para as doze condições

estudadas as diferenças na morfologia, principalmente se os diâmetros médios de poros forem muito próximos. Já quando se compara as imagens de amostras com baixa e alta porosidades, ou seja a da condição 4/1 ($R_q = 5,0$ nm) contra a da condição 6/4 ($R_q = 11,1$ nm), ressaltam-se as diferenças entre elas (Figura 5.13). Westra, *et al.* (1995), ao estudarem o efeito da forma da ponta na distorção da imagem e na rugosidade de filmes finos por MFA, verificaram que as medidas de rugosidade (R_q e R_a) são relativamente insensíveis à distorção causada pela ponta. Nas curvas de DPE, os mesmos autores também não notaram variações com o aumento da distorção.

5.2.3. Correlação dos parâmetros morfológicos

Numa tentativa de se entender a influência da morfologia no comportamento dos filmes de interferência, foi construída uma matriz de correlação entre os parâmetros medidos: diâmetro médio de poros, porcentagem de área porosa, número de poros e nanorugosidade. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 5.15. A análise desta figura mostra que somente o diâmetro médio dos poros e a rugosidade, dada por R_q , apresentaram um coeficiente de correlação significativo.

Esta evidência sugere que o diâmetro dos poros têm influência sobre a nanorugosidade. É claro que a mesma vai estar também influenciada pela textura da amostra, condição esta não mensurada por MEVAR, mas que está inserida nas medidas de MFA. Dessa maneira, o estudo da morfologia dos filmes coloridos por interferência foi realizado com base nas duas técnicas complementares.

A utilização das imagens tridimensionais de MFA para determinação da rugosidade tem sido também apontada por Russel e Batchelor (2001) como uma das vantagens de se utilizar imagens de MEV e MFA em estudos de superfícies de filmes finos. Estes autores comentam também que embora imagens de MEV e MFA da mesma superfície possam parecer muito diferentes, elas tem muitas semelhanças. Por outro lado ambas as técnicas possuem artefatos que o operador experiente precisa estar apto a perceber, principalmente no caso da MFA, que é ainda uma técnica muito nova e que teve menor tempo de maturação que a MEV. No entanto, na utilização conjunta das duas técnicas, os artefatos de uma podem ser compensados pela outra. Mas deve-se ressaltar a complementaridade das duas técnicas (Junqueira *et al.*, 1998).

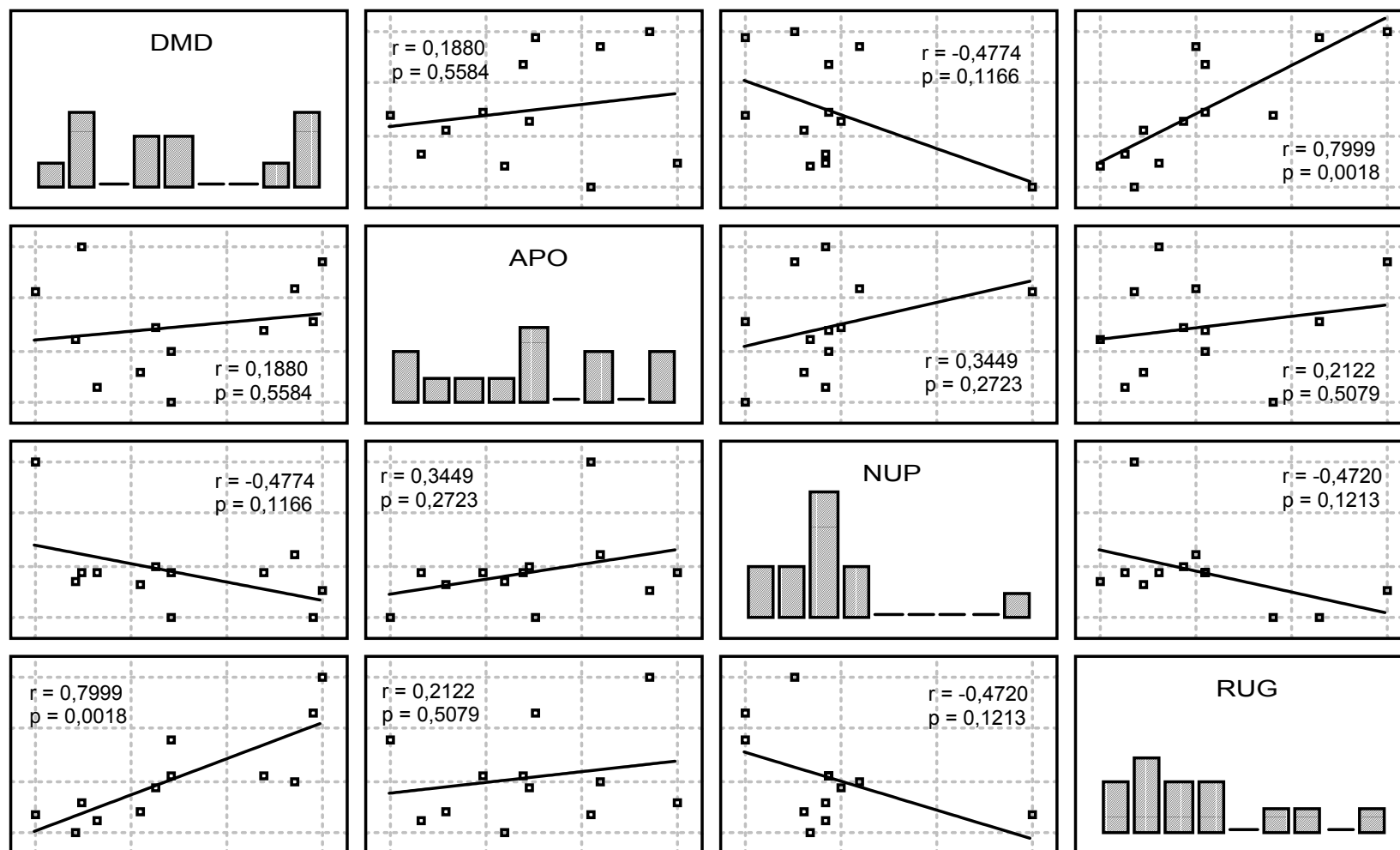


Figura 5.15. Matriz de correlação dos parâmetros morfológicos.

DMD: Diâmetro médio (7,4 a 12,9); APO: Área porosa (7,8 a 18,5); NUP: Número de poros (369 a 1051); RUG: Rugosidade (4,1a 11,1)

r = coeficiente de correlação p = significância de r pelo teste de t

No caso específico deste trabalho, acredita-se, portanto, que as diferenças de nanorugosidade obtidas das imagens de MFA, ao se variar o tamanho dos pulsos aplicados a uma densidade de corrente fixa, estão também associadas às diferenças de porosidade expressas pelo o diâmetro médio de poros, obtidos a partir das imagens de MEVAR, já que foi comprovada uma correlação positiva e significativa entre as duas medidas (Figura 5.15).

Está já bem estabelecido que imagens obtidas utilizando técnicas de Microscopia de Varredura por Sonda Mecânica, devem ser consideradas como uma convolução entre a topografia da superfície e a forma e tamanho da sonda. Ou seja, na interpretação dessas imagens deve-se considerar a geometria da ponta. Assim, características topográficas da superfície de uma amostra, tais como partículas ou degraus, são normalmente aumentadas devido à forma da ponta, enquanto ocorrências tais como poros ou trincas tendem a ter o tamanho reduzido, podendo até desaparecer, devido ao mesmo efeito, o que vai resultar em uma imagem topográfica distorcida. Por isso, as técnicas de Microscopia de Varredura por Sonda Mecânica são mais adequadas para se fazer imagens de protuberâncias ao invés de cavidades. Por outro lado, técnicas como MEVAR são altamente sensíveis para mapeamento de cavidades, mas, devido a interações com a sonda de elétrons, muitas vezes as imagens obtidas não tem a precisão suficiente para reproduzir a topografia de protuberâncias de dimensões nanométricas (Neves *et al.*, 1999).

Nas imagens de MEVAR dos filmes de interferência estudados foi possível perceber as variações de porosidade superficial com o aumento do tamanho do pulso e da densidade de corrente. Por outro lado, as variações topográficas não estariam sendo adequadamente reproduzidas, consideradas as limitações da técnica. Por este motivo, tentou-se avaliar as variações de topografia com as imagens de MFA. Assim, as proeminências de dimensões nanométricas presentes nas amostras e que seriam responsáveis pela rugosidade da superfície estariam aumentadas nas imagens de MFA, já que a ponta não teria um raio de curvatura suficientemente pequeno para delinear estruturas tão reduzidas. Além disso, os nanoporos claramente delineados nas imagens de MEVAR, foram excluídos nas imagens de MFA, uma vez que a técnica não é conveniente para se perceber cavidades. Apesar disso, mesmo sabendo que as imagens de MFA estejam distorcidas, acredita-se que a utilização das medidas comparativas de nanorugosidade, as quais seriam relativamente insensíveis à distorção da ponta (Westra *et al.*, 1995), permitiu concluirmos que o aumento do

tamanho do pulso aumenta a nanorugosidade dos filmes coloridos por interferência. No entanto, ao se aumentar a densidade de corrente não se percebeu variações nas medidas de nanorugosidade. Se imaginarmos que a nanoporosidade influi na nanorugosidade e sabendo que a densidade de corrente provoca variações de porosidade, seria razoável concluir que, de fato, a técnica de MFA não teve sensibilidade para detectar este efeito.

Os resultados acima apresentados sugerem que existe uma influência das condições experimentais de crescimento do filme por processo eletroquímico na morfologia dos filmes de interferência. Dessa maneira, a metodologia proposta: pulsos/corrente pode ser uma rota para controlar a estrutura dos filmes de coloração por interferência.

5.3. Propriedades Mecânicas dos Conjugados

5.3.1. Comportamento mecânico

As curvas força-deslocamento (FD) obtidas utilizando cargas de 0,2, 5, 10 e 20 mN nos ensaios de penetração instrumentada (EPI) do substrato e dos conjugados com filmes de interferência nos níveis de mais baixa (4/1) e mais alta porosidades (6/4), Tabela IV.1, estão apresentadas na Figura 5.16.

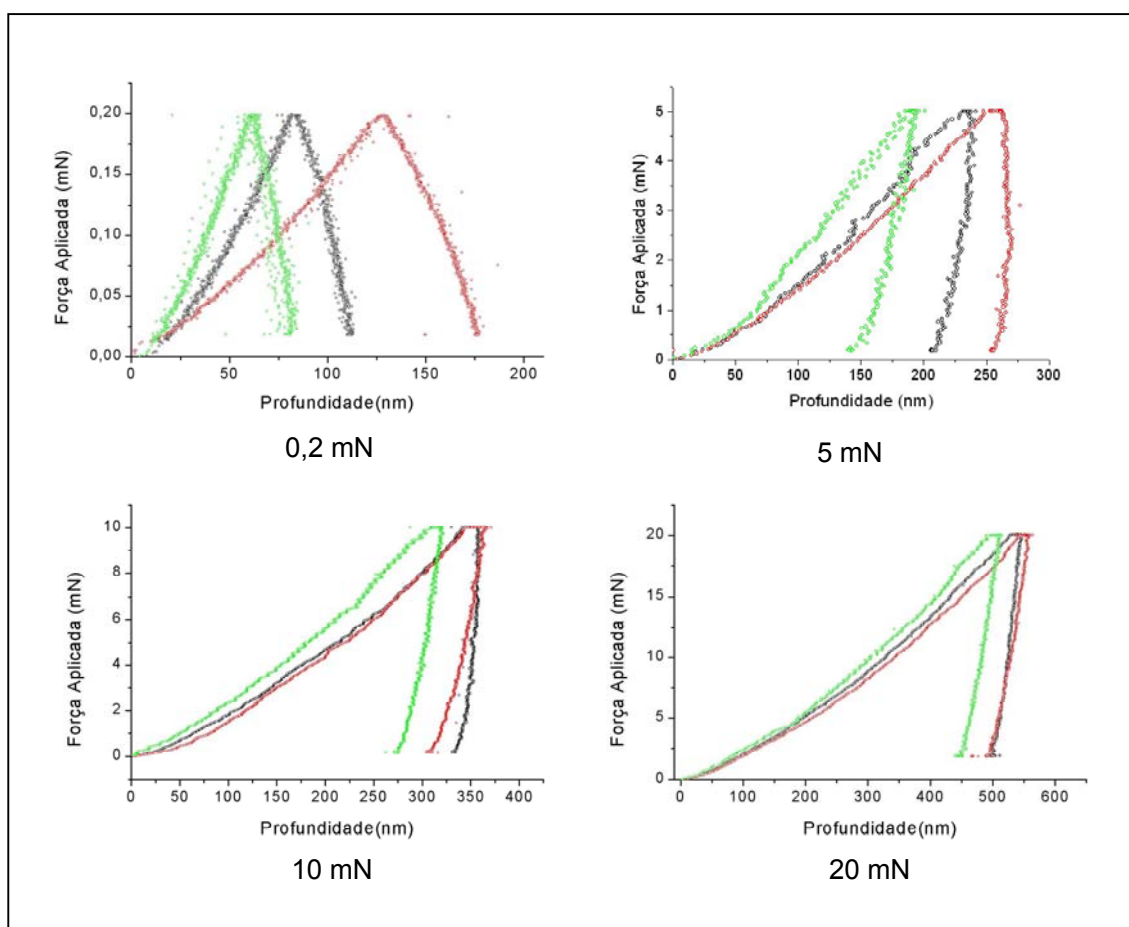


Figura 5.16. Curvas força-deslocamento obtidas por EPI em amostras de aço inoxidável colorido com alta (vermelha) e baixa porosidade (preta) e no substrato (verde), nas cargas indicadas.

Uma análise comparativa destas curvas mostra que a forma das três curvas em cada carga é semelhante e que existe um deslocamento para a direita das curvas dos dois conjugados em relação à do substrato, sendo este efeito mais pronunciado nas cargas

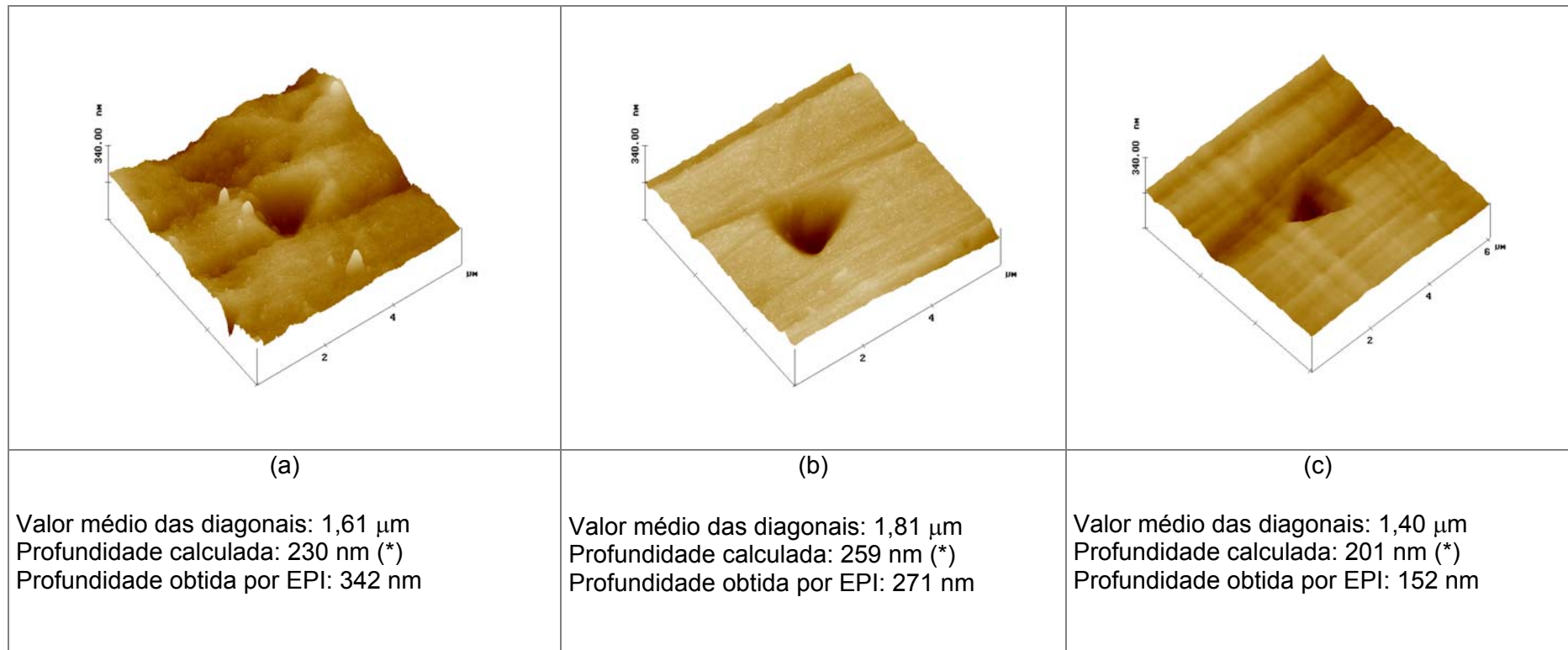
mais baixas, 0,2 mN e 5 mN. Este deslocamento é maior para a amostra de mais alta porosidade (6/4). Nas cargas mais altas, 10 e 20 mN, as curvas dos dois conjugados se aproximam mais da curva do substrato, apesar de não se verificar sobreposição das mesmas.

As características observadas nas curvas FD sugerem que o crescimento do filme de interferência na superfície do substrato de aço inoxidável resultou em um conjugado com comportamento nanomecânico diferente do referido substrato. Ressalta-se, neste momento, que a denominação “nanomecânico”, deve-se ao fato das profundidades de penetração nas cargas estudadas estarem na faixa de 50 a 550 nm. Mas, para fins de simplificação nesta discussão, passaremos a nos referir ao comportamento nanomecânico simplesmente como comportamento mecânico.

Observa-se, ainda, que as curvas FD mostradas na Figura 5.16 são contínuas e têm semelhança com curvas típicas de filmes de óxidos cerâmicos (Kaiyang *et al.*, 2003). Além disso, apresentaram um formato próximo ao proposto por Page *et al.* (1993) para filmes macios. Segundo os mesmos autores, as curvas FD representam as impressões digitais de um material e, pelo seu formato, é possível fazer previsões sobre seu comportamento mecânico, principalmente se essas curvas forem comparadas com a curva do substrato.

No presente estudo, merece destaque a observação de que as curvas mostradas na Figura 5.16 não apresentam degraus. De acordo com a literatura, a ocorrência de trincas em materiais revestidos normalmente resulta no aparecimento de degraus nas curvas força-deslocamento (Kazmanli e Rother, 1998; Page *et al.*; 1993; Ding *et al.*, 2000; Xiaoding *et al.*, 1998). Esta observação indica que não ocorreram trincas nos filmes de interferência estudados, quando submetidos a ensaios de penetração instrumentada nas cargas de 0,2, 5, 10 e 20 mN.

Imagens típicas de MFA de penetrações realizadas com carga de 5 mN nos dois conjugados e no substrato estão mostradas na Figura 5.17, onde não foram observadas a presença de trincas, desprendimento ou acúmulo de material.



(*) A profundidade (p) foi calculada com base na geometria do penetrador ($p = d/7$), onde d = diagonal do triângulo (Shimadzu, 2003).

Figura 5.17. Imagens de MFA típicas de marcas de penetrações realizadas em ensaios de penetração instrumentada, utilizando penetrador Berkovich e carga de 5mN, nos conjugados de alta (a) e baixa porosidades (b) e no substrato (c). Varredura de $(6 \times 6) \mu\text{m}^2$.

Utilizando as imagens de MFA foi calculada a média das três diagonais da marca triangular de cada uma das três amostras. Considerando a geometria do penetrador Berkovich e com base em valores fornecidos no manual do dispositivo experimental utilizado (Shimadzu, 2003), chegou-se na relação entre a profundidade de penetração (p) e a diagonal do triângulo projetado pela penetração (d), como sendo $p = d/7$. Inserindo-se nesta relação as diagonais medidas nas imagens de MFA, obteve-se os valores de profundidade de penetração de 230, 259 e 201 nm para as amostras de alta (a) e baixa (b) porosidades e para o substrato, respectivamente. Estes valores foram ligeiramente diferentes dos encontrados nos ensaios de EPI, na mesma ordem: 342, 271 e 152 nm. Ressalta-se entretanto, que as estimativas das profundidades a partir das imagens de MFA, foram conduzidas em apenas uma imagem de cada amostra, o que compromete estatisticamente a diferenciação das mesmas. Além disso, devem ser observadas as dificuldades experimentais da realização destas medidas por terem sido conduzidas sem qualquer dispositivo de automação ou cabeça metrológica associados ao MFA utilizado (Garnaes *et al.*, 2003). Recentemente tem sido desenvolvidos programas aplicativos específicos para os microscópios de força atômica da Digital Instruments, que permitem a realização de ensaios EPI com medida simultânea de penetrações, o que favorece a realização de medidas deste tipo com maior precisão (Shuman, 2001).

Imagens das penetrações Berkovich realizadas a uma carga de 1 N, obtidas por MEV no filme depositado na condição 4/1 (baixa porosidade) e no substrato podem ser vistas nas Figuras 5.18 a e b, respectivamente. É interessante observar nestas imagens que, mesmo com uma carga tão alta quanto 1 N, não foram detectadas trincas ou sinal de descolamento do filme.

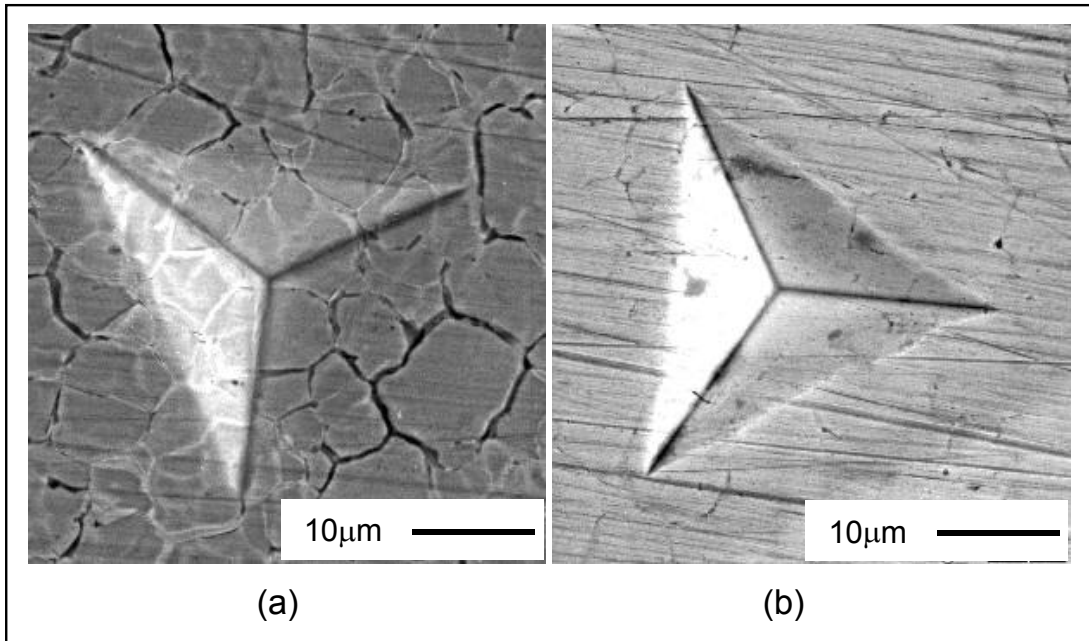


Figura 5.18. Imagens de MEV típicas de penetrações obtidas em ensaios de penetração instrumentada utilizando penetrador Berkovich e carga de 1N no conjugado de baixa porosidade (a) e no substrato (b). Ampliação original: 2 000 X.

A análise das curvas FD para previsão do comportamento mecânico dos dois conjugados em relação ao substrato foi também conduzida a partir do processamento de tais curvas. Os valores obtidos para a dureza universal (DU), módulo de elasticidade (E) e trabalho total elástico-plástico (W_{total}) estão apresentados nas tabelas V.9, V.10 e V.11, para as cargas de 5, 10 e 20 mN, respectivamente. Na tabela V.12 estão também apresentados os valores de DU e W_{total} para a carga de 0,2 mN. Em 5 mN, apesar de não existir diferença significativa na dureza dos conjugados nos dois níveis de porosidade, nota-se que o módulo de elasticidade da amostra menos porosa (4/1) é mais baixo que o da mais porosa (6/4) o do substrato, os quais não diferem entre si. No entanto, a medida que a carga é aumentada para 10 mN e 20 mN, praticamente não se observam diferenças significativas nos valores de DU e E do substrato e dos filmes coloridos por interferência, reforçando a evidência de existir praticamente uma sobreposição das curvas FD do substrato e das outras duas amostras estudadas. Por outro lado, para a carga de 0,2 mN, os valores destes parâmetros estão mais distanciados dos obtidos para o substrato, para ambos os níveis de porosidade, sendo que, para a porosidade mais alta (6/4) este efeito foi bem mais pronunciado que o verificado para a amostra de porosidade mais baixa (4/1).

Tabela V.9. Dureza universal (DU), módulo de elasticidade (E), energia de deformação total elástico-plástica (W_{total}) do substrato e dos conjugados com filmes nos níveis de porosidade mais baixo (4/1) e mais alto (6/4), determinados com uma carga de 5 mN.

| Amostra | DU (MPa) | E (GPa) | W_{total} (nJ) |
|----------------|-----------------|----------------|------------------------------------|
| Substrato | 5414,0 a | 78,1 m | 365,7 x |
| 4/1 | 3050,3 b | 61,9 n | 508,3 y |
| 6/4 | 3105,0 b | 94,4 m | 518,8 y |

Médias (cinco repetições) indicadas pela mesma letra na mesma coluna não diferiram entre si pelo teste de Duncan a 5% de significância.

Tabela V.10. Dureza universal (DU), módulo de elasticidade (E), energia de deformação total elástico-plástica (W_{total}) do substrato e dos conjugados com filmes nos níveis de porosidade mais baixo (4/1) e mais alto (6/4), determinados com uma carga de 10 mN.

| Amostra | DU (MPa) | E (Gpa) | W_{total} (nJ) |
|----------------|-----------------|----------------|------------------------------------|
| Substrato | 3523,8 a | 81,9 m | 1342,2 x |
| 4/1 | 3296,8 a | 122,6 n | 1380,3 x |
| 6/4 | 2957,5 a | 115,2 n | 1374,2 x |

Médias (cinco repetições) indicadas pela mesma letra na mesma coluna não diferiram entre si pelo teste de Duncan a 5% de significância.

Tabela V.11. Dureza universal (DU), módulo de elasticidade (E), energia de deformação total elástico-plástica (W_{total}) do substrato e dos conjugados com filmes nos níveis de porosidade mais baixo (4/1) e mais alto (6/4), determinados com uma carga de 20 mN.

| Amostra | DU (MPa) | E (Gpa) | W_{total} (nJ) |
|----------------|-----------------|----------------|------------------------------------|
| Substrato | 2899,33 a | 109,18 m | 4378,90 x |
| 4/1 | 2566,53 b | 145,77 m | 4355,70 x |
| 6/4 | 2547,17 b | 132,04 m | 4378,90 x |

Médias (cinco repetições) indicadas pela mesma letra na mesma coluna não diferiram entre si pelo teste de Duncan a 5% de significância.

Tabela V.12. Dureza universal (DU), energia de deformação total elástico-plástica (W_{total}) do substrato e dos conjugados com filmes nos níveis de porosidade mais baixo (4/1) e mais alto (6/4), determinados com uma carga de 0,2 mN.

| Amostra | DU (MPa) | W_{total} (nJ) |
|----------------|-----------------|------------------------------------|
| Substrato | 5139,8 a | 2,9 z |
| 4/1 | 1538,7 b | 5,7 y |
| 6/4 | 560,5 c | 10,0 x |

Médias (cinco repetições) indicadas pela mesma letra em uma mesma coluna não diferiram entre si pelo teste de Duncan a 5% de significância.

A diferença no comportamento mecânico dos dois conjugados com o aumento da carga aplicada está também evidenciada na diferença percentual da profundidade máxima de penetração dos dois conjugados em relação à do substrato. Conforme se observa na Tabela V.13, estas diferenças são mais acentuadas nas cargas mais baixas. Evidências semelhantes foram observadas por Wittling *et al.* (1995) ao estudar este efeito em filmes finos de nitreto de titânio depositados em substratos de silício, aço e safira. Esses autores constataram que a diferença da profundidade máxima de penetração decrescia com o aumento da carga aplicada.

Tabela V.13. Diferença percentual da profundidade máxima de penetração nas amostras coloridas de alta (6/4) e baixa (4/1) porosidades em relação ao substrato para as cargas indicadas.

| Carga aplicada (mN) | 6/4 (%) | 4/1 (%) |
|----------------------------|----------------|----------------|
| 0,2 | 200,0 | 79,5 |
| 5,0 | 31,9 | 28,7 |
| 10,0 | 9,1 | 4,0 |
| 20,0 | 6,6 | 6,3 |

Os resultados obtidos a partir das curvas FD comprovam que o crescimento de filmes de coloração por interferência na superfície de um aço inoxidável, modifica o comportamento mecânico do substrato e, que a dureza dos conjugados formados é influenciada pela porosidade dos filmes. O formato das curvas FD sugere que o conjugado formado é constituído de um revestimento macio sobre um metal base mais duro (Page *et al.*, 1993). No entanto, considerando outras informações disponíveis na literatura, acredita-se que mesmo na carga mais baixa de 0,2 mN os resultados apresentados referem-se ao conjugado, e que existe uma influência muito forte do substrato nas curvas FD dos dois conjugados (Oliver e Pharr, 1992).

Para obtenção da dureza absoluta de revestimentos, diferentes modelos teóricos têm sido propostos, numa tentativa de se isolar a influência do substrato na medida dos parâmetros que descrevem o comportamento mecânico dos revestimentos. Uma abordagem mais genérica e muito utilizada como primeira aproximação é a conhecida regra de 1/10 de Bückle, a qual prediz que não existe influência do substrato nas propriedades mecânicas de um revestimento se a profundidade de penetração for da

ordem de 10% da espessura do filme (Chicot *et al.*, 1995). Para estimar esta profundidade, a abordagem proposta por Cai, *et al.* (1995), utilizando o método dos elementos finitos, parte do princípio que a influência do substrato na medida da dureza do revestimento depende do sistema conjugado. No caso de um filme muito macio em um substrato duro, há um menor aprofundamento da deformação plástica devido a um espalhamento lateral. Isto faz com que a influência do substrato seja desprezível até uns 30% da espessura do filme (Chicot *et al.*, 1995).

5.3.2. Influência da porosidade no comportamento mecânico

Com o objetivo de investigar a relação existente entre a porosidade e a dureza de filmes de coloração por interferência foi adotado o procedimento a seguir: as curvas dureza-profundidade obtidas em ensaios de penetração instrumentada de seis conjugados coloridos em dourado em diferentes níveis de porosidade foram interpoladas para uma profundidade de aproximadamente 10% da espessura do filme, conforme a regra de Bückle (Chicot *et al.*, 1995). Considerando o valor de 290 nm encontrado para o filme de coloração em dourado (seção 5.1.2), foram determinados, para maior segurança, os valores de dureza a 25 nm de profundidade ao invés de 29 nm. Os ensaios de EPI foram realizados em uma carga de 0,2 mN, carga esta em que foram atingidas as menores profundidades de penetração (item 5.3.1) nos filmes de interferência. Para o valor máximo de dureza no intervalo estudado, neste caso a do substrato, a porosidade foi considerada igual a zero (Kaiyang *et al.*, 2003). Os valores de dureza assim obtidos foram correlacionados com os níveis de porosidade medidos pela porcentagem de área porosa e pelo diâmetro médio de poros. Este último no intervalo de 8,2 a 18,9 nm, que corresponde à máxima incidência de poros em todas as amostras.

A Figura 5.19 apresenta as curvas que relacionam a dureza com a porcentagem de área porosa e com o diâmetro médio de poros. Foram encontrados coeficientes de correlação (r) de 0,98 e 0,94 para a relação da dureza com a área porosa e diâmetro médio de poros, respectivamente. Estas altas correlações indicam que a dureza do filme de coloração por interferência decresce linearmente com a porcentagem de área porosa e com o diâmetro médio de poros.

É interessante observar que a tendência acima mencionada confirma as evidências encontradas no item anterior, onde foi constatado que a dureza da amostra mais porosa é menor que a da menos porosa. Há de se considerar também que os valores registrados para a dureza do filme são relativamente mais altos que os observados para os materiais conjugados na mesma carga. Assim, por exemplo, para o conjugado de mais alta porosidade o valor medido para a dureza universal foi de 560,5 MPa (Tabela V.12), enquanto que o valor da dureza do filme, ou seja a 25 nm de profundidade, foi de 1737,1 MPa. Esta diferença pode ser atribuída ao fenômeno conhecido como efeito do tamanho do penetrador ou efeito de escala, que ocorre em menores profundidades de penetração (Swadener e Pharr, 1992; Elmustafa *et al.*, 2003).

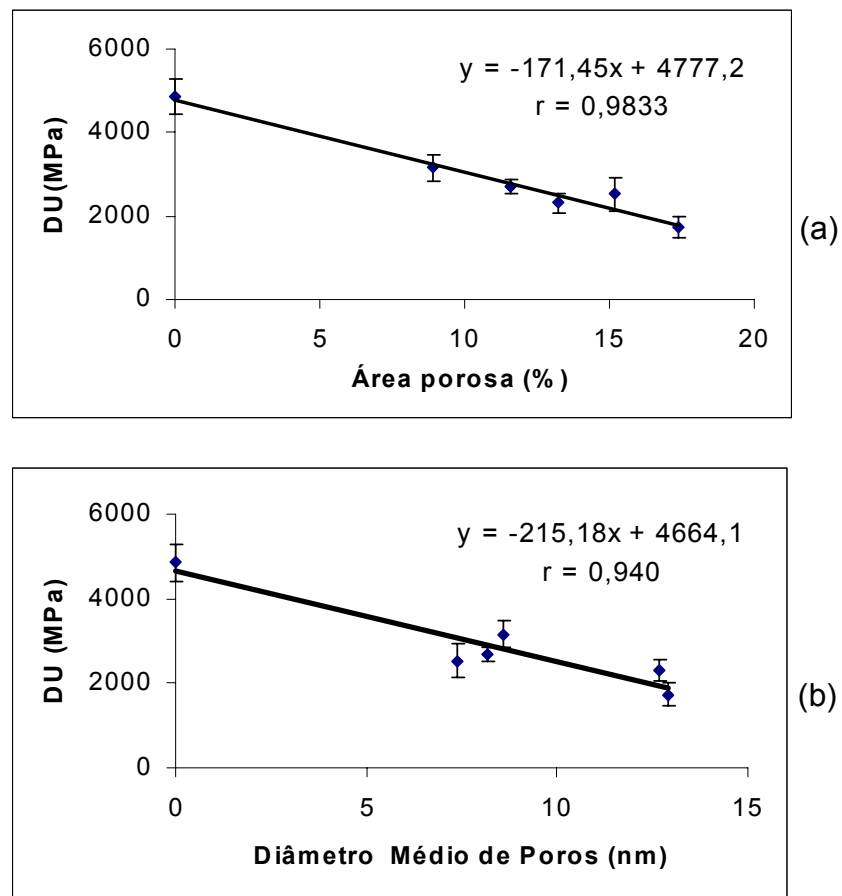


Figura 5.19. Efeito da porosidade do filme de coloração por interferência, expressa como área porosa (a) e diâmetro médio de poros (b), na dureza universal obtida numa profundidade de penetração de 25 nm.

5.3.3. Resistência ao nanoriscamento

As imagens de MFA de filmes de coloração nos níveis de porosidade: 4/1, 4/4, 6/4 e do substrato após ensaios de nanoriscamento, são mostradas na Figura 5.20. A profundidade dos nanoriscos estimada dos perfis topográficos destas imagens está apresentada na Tabela V.14. A observação das imagens topográficas de MFA indica que a resposta das quatro amostras ao nanoriscamento é diferente. A comparação dos valores obtidos para a profundidade do nanorisco em cada uma das amostras, mostra que não existe diferença entre o substrato e a amostra menos porosa (4/1). No entanto, a diferença entre as demais amostras é significativa, notando-se ainda que a amostra mais porosa (6/4) foi a que resistiu menos ao nanoriscamento, atingindo maior profundidade, 33,8 nm, seguida da 4/4, com uma profundidade de 26,9 nm. Já a amostra menos porosa (4/1) foi a que mais resistiu ao nanoriscamento, 4,1 nm de profundidade, valor este que não diferenciou significativamente do substrato, 2,1 nm.

Tabela V.14. Resistência ao nanoriscamento de filmes de coloração por interferência nos níveis de porosidade 4/1, 4/4 e 6/4.

| Amostra | Profundidade do nanorisco (nm) |
|-----------|--------------------------------|
| 6/4 | 33,8 a |
| 4/4 | 26,7 b |
| 4/1 | 4,1 c |
| Substrato | 2,1 c |

Média (5 repetições) com a mesma letra do alfabeto não diferiram entre si pelo teste de Duncan a 5% de significância.

Os resultados obtidos mostram que o aumento da porosidade provocou um decréscimo na resistência ao nanoriscamento. Neste caso, as amostras mais porosas: 6/4 e 4/4, resistiram menos ao riscamento que a menos porosa e que o substrato. No entanto, há de se considerar que apesar do ensaio realizado apresentar a vantagem de fornecer informações provenientes das camadas mais superficiais e por isso, bem distanciadas do substrato, ele tem uma natureza exploratória e não constitui um ensaio de nanorisco como descrito por Consiglio *et al.* (1998) onde se objetivou medir a resistência e a adesão de um filme (Chalker *et al.*, 1991). Deve-se lembrar que o

risco não atingiu o substrato, já que a espessura do filme é da ordem de 300 nm e a maior profundidade registrada foi de apenas 33,8 nm.

Estes resultados reforçam a tendência constatada para as variações da dureza com a porosidade ou seja, os filmes de interferência mais porosos, por serem menos duros que os menos porosos e que o substrato, resistem menos ao nanoriscamento.

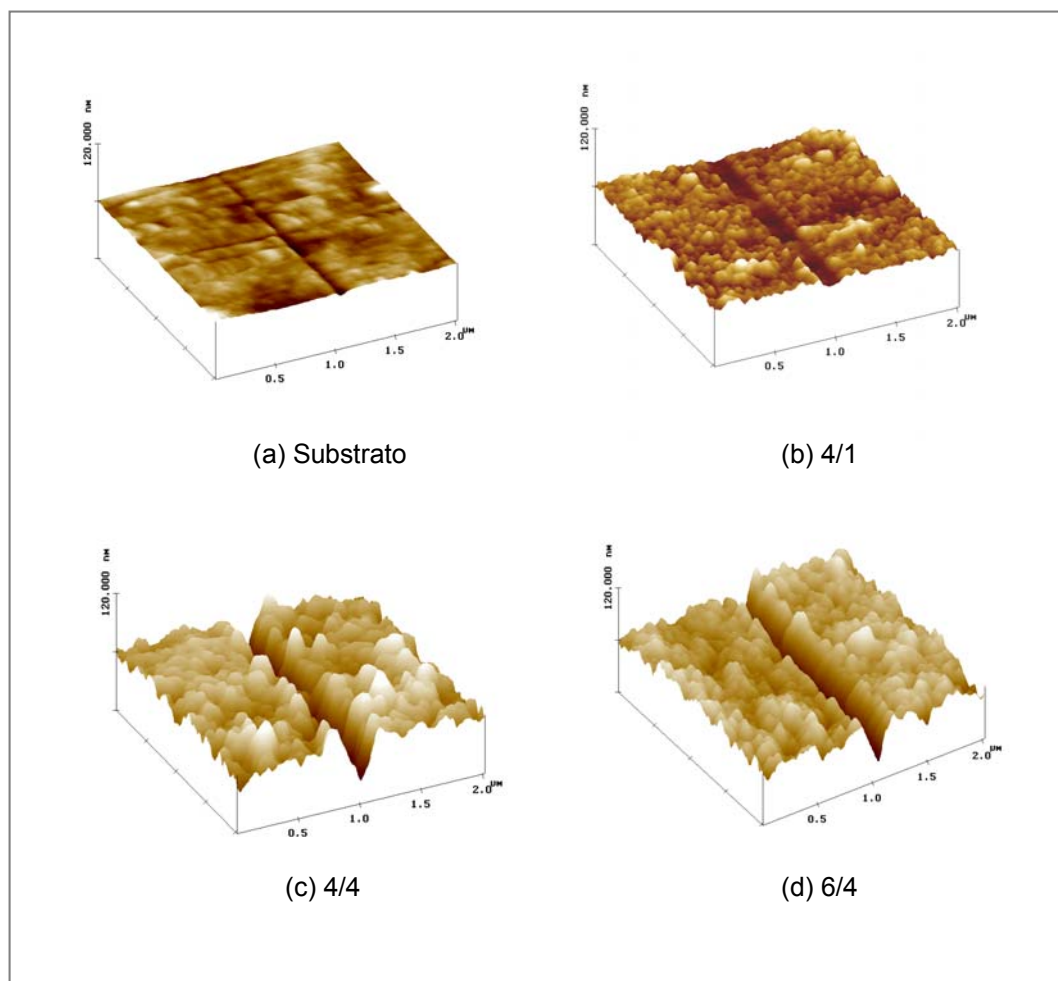


Figura 5.20. Imagens de MFA das superfícies submetidas a nanoriscamento: (a) substrato, (b) filme de coloração de baixa porosidade, (c) e (d) filmes de coloração de altas porosidades.

5.3.4. Resistência ao desgaste

A resistência ao desgaste dos filmes de coloração por interferência obtidos nas doze condições estudadas (Tabela IV.1) está ilustrada na Figura 5.21.

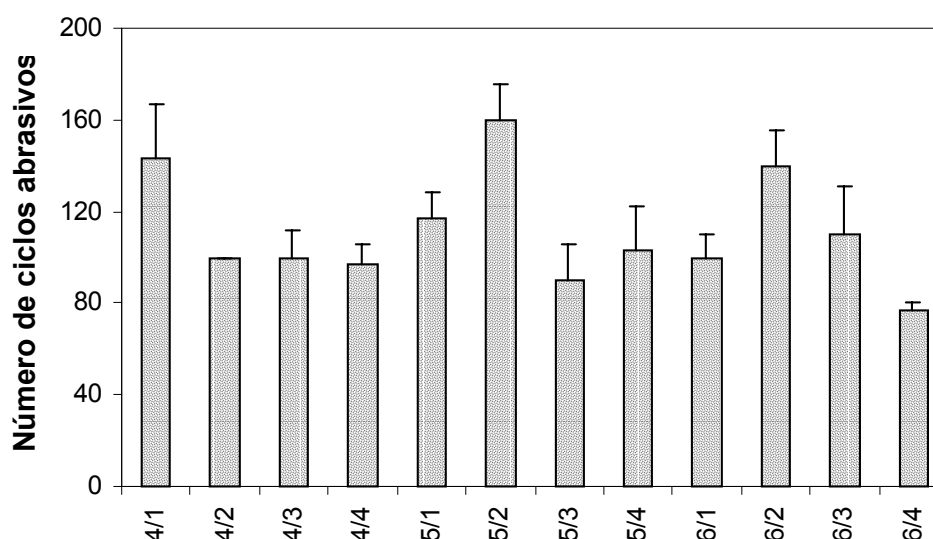


Figura 5.21. Número de ciclos abrasivos necessários para remoção completa dos filmes de coloração por interferência obtidos nas doze condições estudadas.

Uma análise conjunta desta figura e dos valores de porosidade apresentados na Tabela V.5 (item 5.2) indica que, de maneira geral, a resistência ao desgaste foi maior nas amostras de mais baixa porosidade, ou seja, com menor diâmetro médio de poros. Já nas amostras de mais alta porosidade o número de ciclos abrasivos para remoção do filme é bem menor. A partir dos dados apresentados na Figura 5.21 é possível concluir que a resistência ao desgaste da amostra menos porosa (4/1) é 85% maior que a da mais porosa (6/4). Se analisamos estes resultados, conjuntamente com valores encontrados para dureza e módulo de elasticidade para as mesmas amostras (Tabela V.9), verificamos que os valores de dureza para estas duas amostras não apresentaram diferenças significativas. No entanto o módulo de elasticidade registrado para a amostra 6/4 (94,4 GPa) foi maior que o da 4/1 (61,9 GPa), que por sua vez se aproximou mais do módulo de elasticidade do substrato (78,1 GPa). Isto resultou em uma relação $H/E = 0,049$ e $0,033$ para as amostras 4/1 e 6/4, respectivamente.

Segundo Leyland e Matthews (2000), em revestimentos nanoestruturados é desejável que estes tenham um módulo de elasticidade ligeiramente inferior ao do substrato. Estes autores afirmam ainda que o aumento do índice de plasticidade (H/E) contribui positivamente para o comportamento tribológico destes revestimentos. Estas afirmações podem justificar a maior resistência ao desgaste encontrada para a amostra 4/1 em relação à 6/4.

5.4. Efeito do Tratamento Térmico na Morfologia e na Resistência Mecânica dos Filmes de Interferência

5.4.1. Nanoporosidade

O aspecto da morfologia superficial dos filmes coloridos em dourado antes e após o tratamento térmico por 2, 4, 16, 64 e 256 horas está apresentado nas imagens típicas de MEVAR da Figura 5.22. A observação destas imagens não indica variações apreciáveis na morfologia com o tempo de tratamento térmico.

Os valores obtidos para percentagem de área porosa, diâmetro médio de poros e número de poros após o processamento das imagens estão apresentados na Tabela V.15. Uma análise destes valores indica que a área porosa diminui significativamente logo após o tempo inicial de tratamento, estabilizando-se em seguida, para os demais tempos. As imagens de MEVAR apresentadas na Figura 5.23 para amostras tratadas por 2 e 256 horas, reforçam esta evidência, pois não mostram diferenças na morfologia das mesmas. Por outro lado, a avaliação comparativa da distribuição de tamanho de poros entre os tempos de tratamento apresentada no histograma da Figura 5.24, mostrou que existe uma diferença significativa entre os mesmos ($p < 0,001$, $\chi^2 = 31,81$). Percebe-se que aproximadamente 40% dos poros estão concentrados na faixa de 4 nm para todos os tratamentos. Já para os poros de tamanho de até 16 nm este percentual cai para valores na faixa de 3 a 5%. Nas ogivas inseridas, nota-se que existe praticamente uma sobreposição para todos os tratamentos, podendo-se entretanto observar pequenas diferenças nos valores acumulados. Assim, por exemplo, para o tratamento de 256 horas 76% dos poros estão abaixo de 8 nm, enquanto que para o tratamento de 2 horas, este percentual foi de 80%, os demais tempos de tratamentos ficando inseridos neste intervalo.

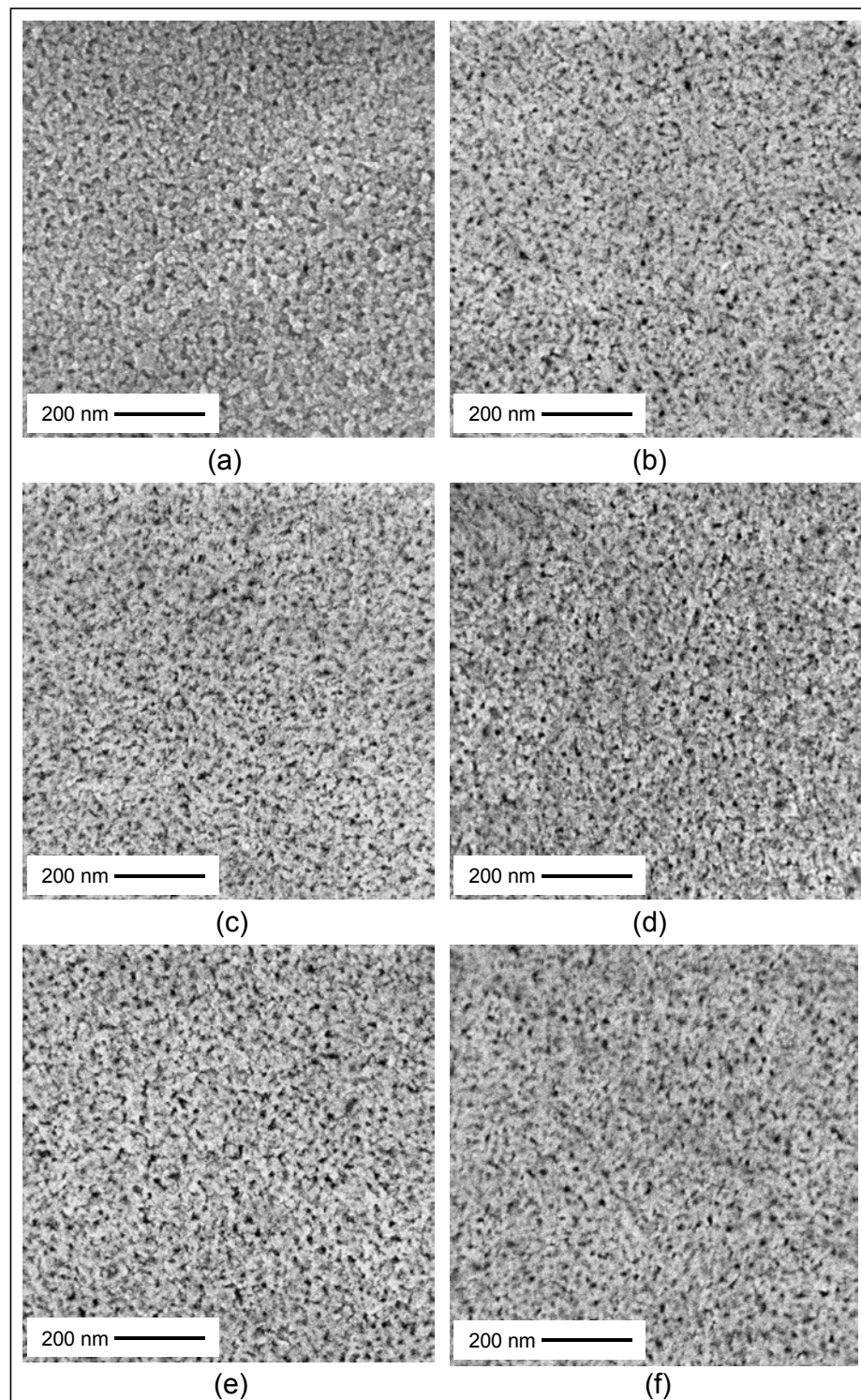


Figura 5.22. Imagens típicas de MEVAR de filmes de coloração por interferência tratados termicamente a 150°C: (a) amostra sem tratamento, (b) 2 h, (c) 4 h, (d) 16 h, (e) 64 h e (f) 256 h. Ampliação original: 100 000X.

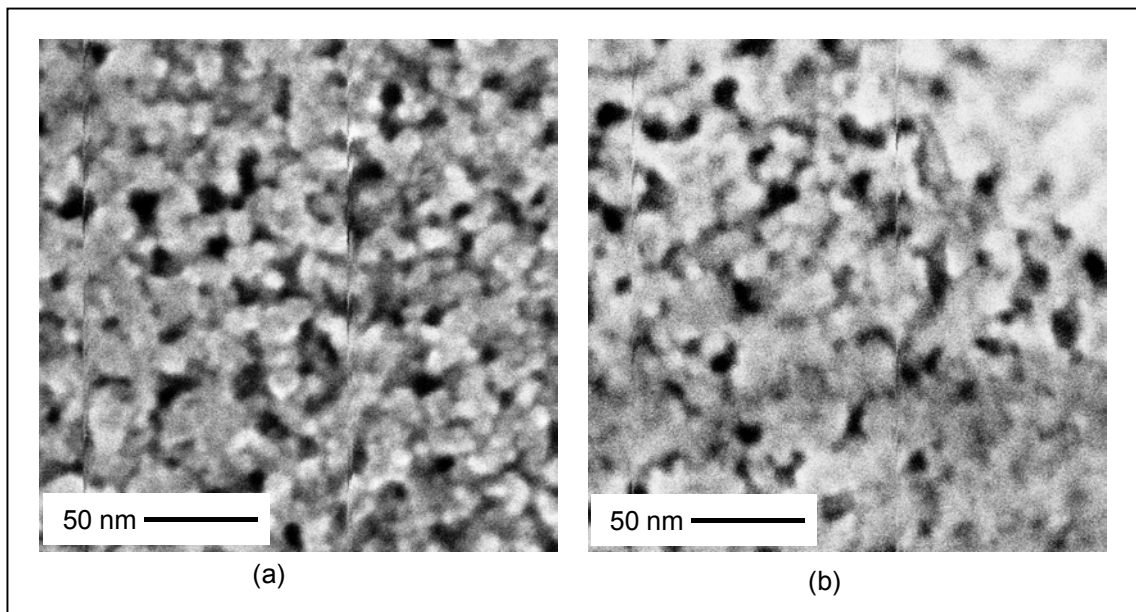


Figura 5.23. Morfologia do filme de coloração por interferência após tratamento térmico a 150°C por 2 (a) e 256 horas (b).
Ampliação original: 300 000X.

Tabela V.15. Influência do tratamento térmico na área porosa, diâmetro médio e número total de poros na superfície de filmes de coloração tratados a 150°C nos tempos indicados.

| Tempo de tratamento (horas) | Área porosa (%) | Diâmetro médio (nm) | Número total de poros |
|-----------------------------|-----------------|---------------------|-----------------------|
| 0 | 20,0 a | 4,4 p | 947 x |
| 2 | 10,1 b | 5,0 mn | 933 x |
| 4 | 9,6 b | 4,6 np | 856 x |
| 16 | 12,9 b | 5,2 m | 942 x |
| 64 | 10,3 b | 5,2 m | 1023 x |
| 256 | 9,9 b | 5,3 m | 1022 x |

Médias (3 repetições) com a mesma letra na mesma coluna não diferem entre si pelo teste de Duncan a 5%.

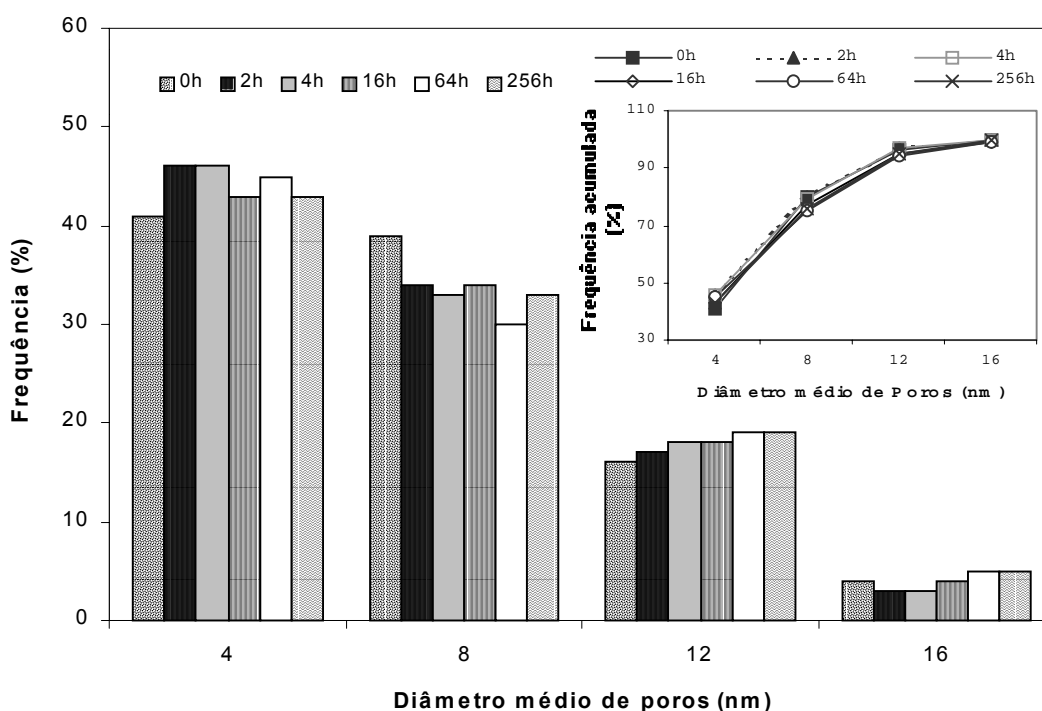


Figura 5.24. Distribuição de freqüência percentual de diâmetro de poros de filmes de coloração por interferência antes e após tratamento térmico a 150°C por 0, 2, 4, 16, 64 e 256 horas.

5.4.2. Nanorugosidade

A nanorugosidade expressa por R_q , isto é, a rugosidade média quadrática, para dois níveis de porosidade, 4/1 e 6/4, antes e após tratamento térmico a 150°C por 256 horas está apresentada na Tabela V.16. Conforme indicado nesta tabela, não ocorreram diferenças significativas decorrentes do tratamento térmico, apesar dos valores de R_q terem sido diferentes para os dois níveis de porosidade, evidência esta já apresentada e discutida no item 5.2 (Tabela V.8).

Conforme comentado no item anterior (5.4.1), não ocorreram variações apreciáveis na morfologia das amostras após o tratamento térmico quando medidas pela porosidade. Considerando as limitações da técnica de MFA, discutidas anteriormente na seção 5.2, acredita-se que esta técnica não teve sensibilidade para detectar as pequenas alterações de rugosidade, que possam ter ocorrido após o tratamento térmico.

Tabela V.16. Rugosidade média quadrática (R_q) em amostras dos filmes de coloração de baixa (4/1) e alta (6/4) porosidades, antes e após tratamento térmico a 150°C por 256 horas.

| Nível de porosidade | R_q (nm) | |
|---------------------|---------------------|-------------------|
| | antes do tratamento | após o tratamento |
| baixa (4/1) | 4,7 a | 3,6 a |
| alta (6/4) | 9,5 b | 9,1 b |

Médias (3 repetições) com a mesma letra na mesma linha não mostraram diferença significativa pelo teste de F (fatorial 2x2) a 5%.

5.4.3. Propriedades mecânicas

5.4.3.1. Influência do tratamento térmico no comportamento mecânico

As curvas FD dos conjugados com filmes de coloração com dois níveis de porosidade, antes e após o tratamento térmico, estão ilustradas na Figura 5.25 para cargas de 5, 10 e 20 mN.

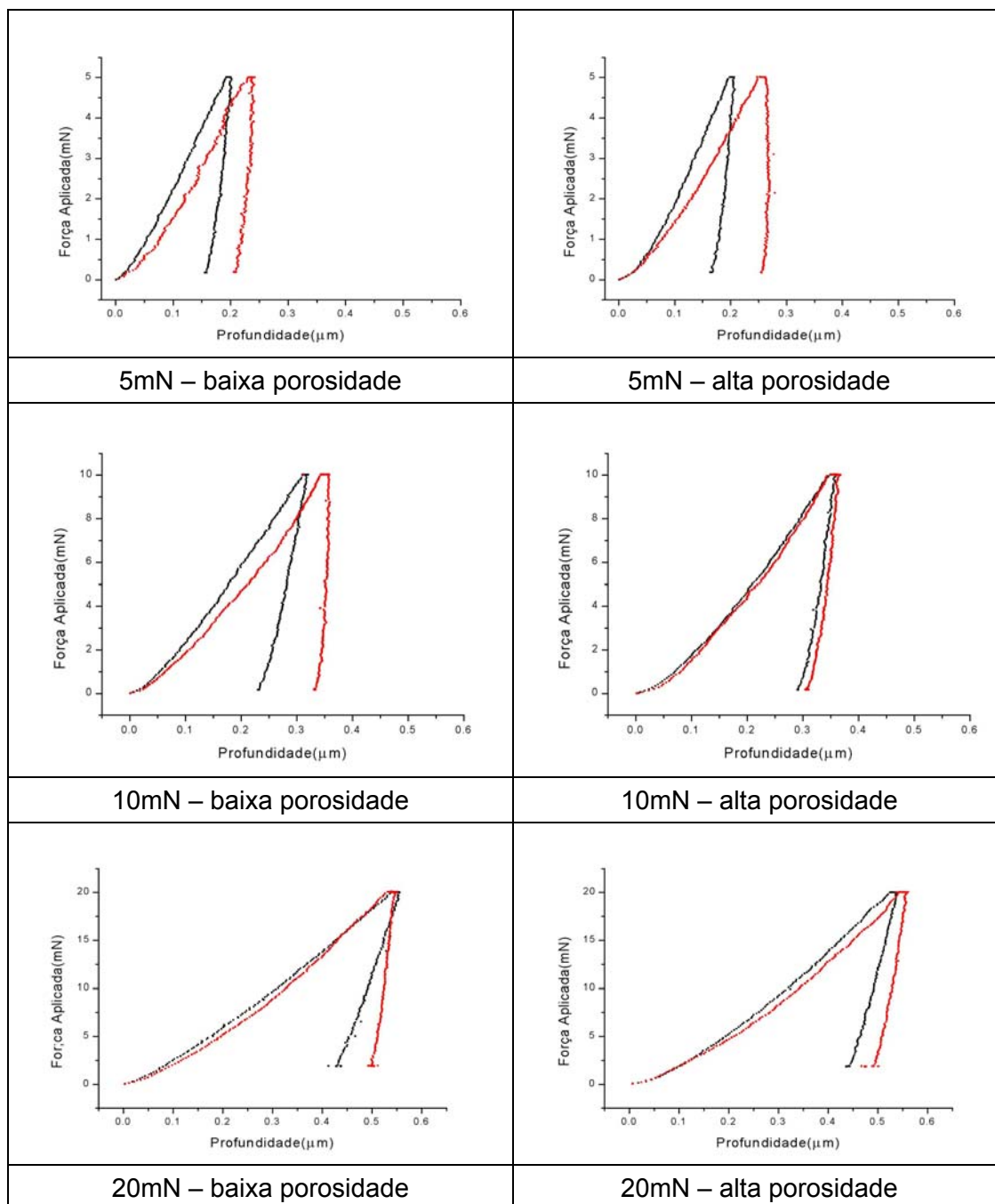


Figura 5.25. Efeito do tratamento térmico no comportamento nanomecânico de filmes coloridos por interferência em dois níveis de porosidade
Curvas vermelhas: antes do tratamento térmico, Curvas pretas: depois do tratamento térmico.

Uma análise das curvas da Figura 5.25 indica que o tratamento térmico resultou em um deslocamento das curvas FD para a esquerda. Esta tendência está mais evidenciada nos ensaios de EPI realizados nas cargas mais baixas. Este efeito parece ser decorrente do decréscimo das profundidades máximas de penetração atingidas nas cargas mais baixas. Não foi também observado o aparecimento de degraus nas curvas FD, o que sugere que o tratamento térmico não fragilizou o filme.

Os valores da dureza universal (DU), módulo de elasticidade (E), energia total dissipada na deformação elástico-plástica (W_{total}) e da relação H/E determinados no processamento das curvas obtidas para a carga de 5 mN estão apresentados na Tabela V.17.

Tabela V.17. Efeito do tratamento térmico na dureza universal (DU), no módulo de elasticidade (E) e na energia da deformação total elástico-plástica (W_{total}) para amostras de filmes coloridos nos níveis de porosidade mais baixo (4/1) e mais alto (6/4). Carga de 5 mN.

| Amostra | DU (MPa) | E (GPa) | W_{Total} (nJ) | H/E |
|---------------------|-----------------|----------------|------------------------------------|------------|
| 4/1 | 3050,3a | 61,9 m | 508,3 x | 0,049 |
| 6/4 | 3105,0 a | 94,4m | 518,8 x | 0,033 |
| 4/1 após tratamento | 4711,6 b | 118,5 n | 427,4 y | 0,036 |
| 6/4 após tratamento | 4487,5 b | 128,9 n | 406,7 y | 0,035 |

Médias (5 repetições) com a mesma letra na mesma coluna não diferem significativamente pelo teste de F a 5%.

A análise dos valores apresentados na Tabela V.17 mostra que o tratamento térmico a 150°C por 256 horas provocou um aumento na dureza das amostras 4/1 e 6/4 de 54,5% e 30,8%, respectivamente. Já o módulo de elasticidade aumentou 91,5% e 36,4%, na mesma ordem. A energia dissipada na deformação (W_{total}) foi reduzida de 15,9 e 21,6%, respectivamente, para as amostras 4/1 e 6/4. O aumento da dureza e do módulo de elasticidade não foram suficientes para provocar uma variação significativa na relação H/E, que pudesse influir negativamente no comportamento tribológico dos dois conjugados (Leyland e Matthews, 2000). No entanto, os resultados dos ensaios de nanoriscamento, mostrados na Tabela V.18 indicam um decréscimo significativo na profundidade alcançada pelo nanorisco para a amostra mais porosa, o que sugere uma melhoria no comportamento tribológico desta amostra.

Os resultados obtidos em ensaios de resistência ao desgaste de chapa de aço inoxidável colorida industrialmente, apresentados na Figura 5.26 também indicaram um aumento na resistência ao desgaste com o tratamento térmico a 150°C por até 256 horas. A mesma tendência foi observada anteriormente, no mesmo tipo de chapa, para tempos de até 1000 horas, tendo sido também constatado um aumento da resistência ao desgaste até atingir um patamar entre 100 e 200 horas de tratamento estabilizando-se em seguida (Junqueira *et. al.*, 2000).

Tabela V.18. Efeito do tratamento térmico na profundidade (nm) de nanoriscos em filmes de interferência nos níveis de porosidade 4/1 e 6/4.

| Nível de porosidade | Profundidade (nm) | |
|---------------------|-----------------------------|-------------------------|
| | antes do tratamento térmico | após tratamento térmico |
| baixa (4/1) | 4,3 c | 6,9 c |
| alta (6/4) | 33,8 a | 25,8 b |

Médias (5 repetições) com a mesma letra na mesma linha não mostraram diferença significativa pelo teste de F (fatorial 2x2) a 5%.

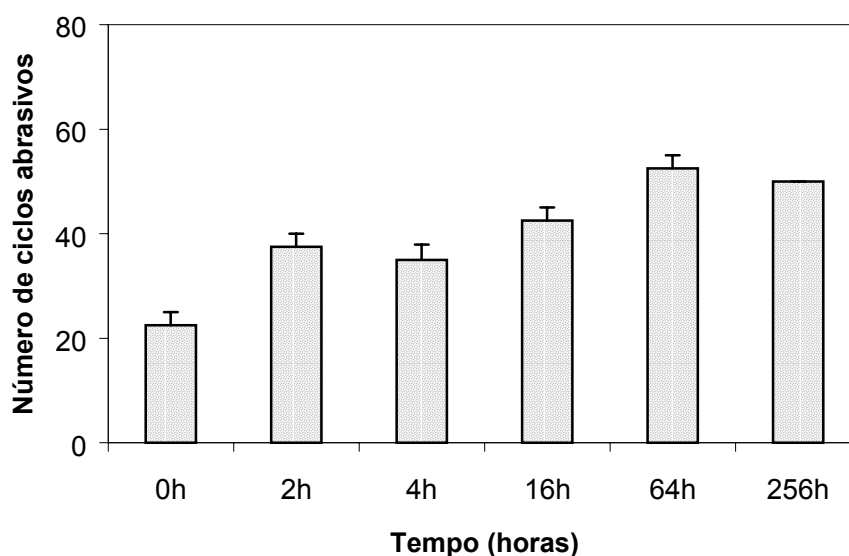


Figura 5.26. Resistência ao desgaste de chapa industrial de aço inoxidável colorido aquecida a 150°C por 2, 4, 16, 64 e 256 horas.

5.4.4. Estrutura e composição química dos filmes tratados termicamente

Os espectros de infravermelho dos filmes de coloração por interferência aquecidos a 150°C por 2, 4, 16, 64 e 256 horas estão mostrados na Figura 5.27. As principais bandas de absorção observadas no filme de coloração sem tratamento térmico (seção 5.1.1) estão também presentes nestes espectros, ou seja, bandas correspondentes aos modos de vibração de água e de óxido de cromo.

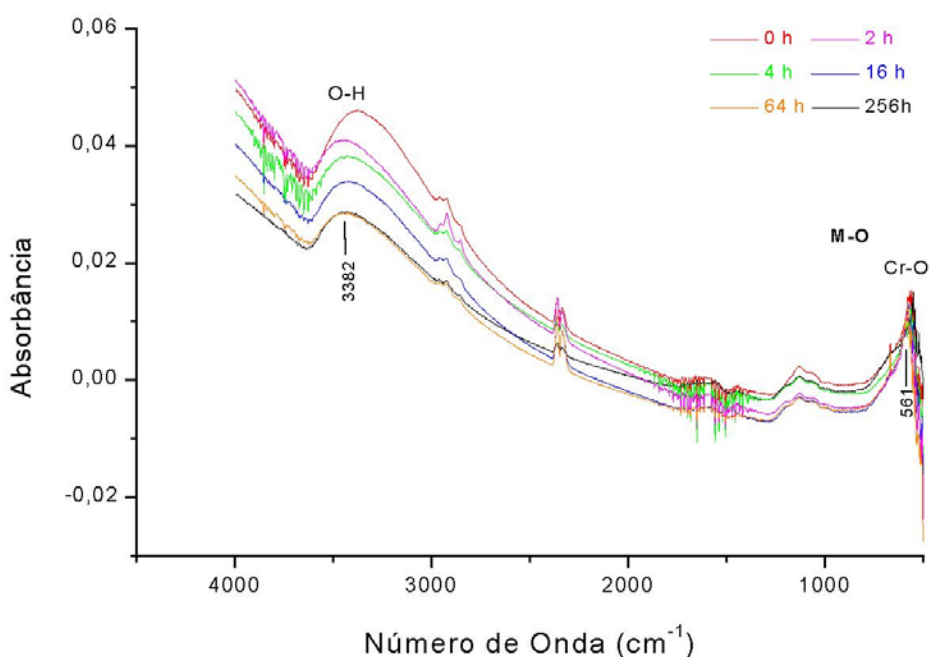


Figura 5.27. Espectros FTIR de absorbância na região do infravermelho de filmes de coloração por interferência antes e após tratamento térmico a 150°C pelos tempos indicados.

A variação da área sob o pico da banda de absorção nos espectros FTIR correspondente à água presente no filme em função do tempo de aquecimento a 150°C é mostrada na Figura 5.28. Cada ponto no gráfico representa a absorbância integrada e é uma medida da quantidade de água presente no filme nas diferentes condições. Observa-se que a quantidade de água diminui com o tempo de tratamento e tende a se estabilizar após 64 horas, aproximadamente. Este resultado indica que a perda de água com o tratamento térmico a 150°C ocorre rapidamente no início do tratamento, tendendo, em seguida, a estabilizar-se. Eppensteiner (2000) postula que a

maior parte dos filmes de conversão química de cromatos, quando recém preparados, são gelatinosos e com o envelhecimento passam por alterações químicas decorrentes da perda de água de hidratação e conseqüente insolubilização gradual dos compostos de cromo e, por isso, endurecem lentamente e tornam-se mais hidrofóbicos, menos solúveis e mais resistentes ao desgaste.

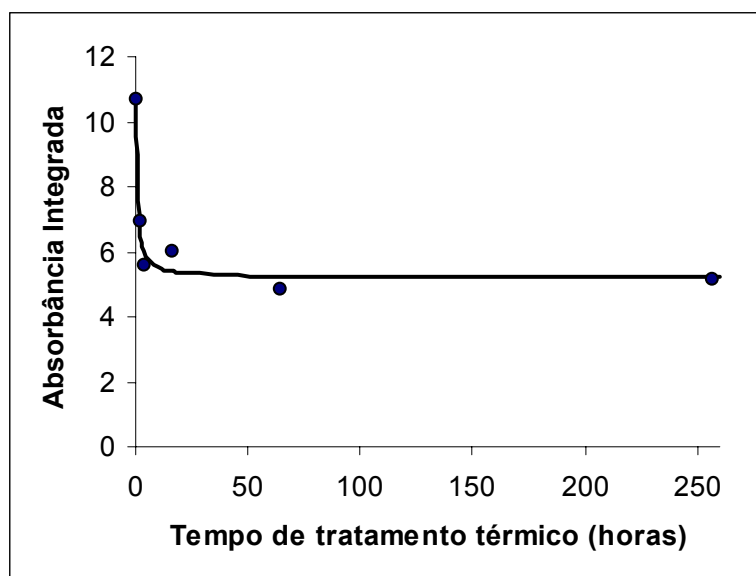


Figura 5.28. Variação da absorbância integrada para a água de coordenação com o tempo de aquecimento a 150°C no filme de coloração em dourado.

6. CONCLUSÕES

- Os filmes de coloração por interferência são constituídos principalmente de óxido de cromo na forma hidratada e apresentam características de estrutura amorfa compatível com uma constituição de cristais e poros nanométricos. Sua espessura varia entre aproximadamente 70 nm (filme de coloração em marrom) e 450 nm (filme de coloração em verde).
- A eletrodeposição dos filmes de interferência na superfície de aços inoxidáveis modifica o comportamento mecânico do substrato, formando conjugados menos duros que o mesmo.
- Os filmes de coloração por interferência eletrodepositados na superfície de aços inoxidáveis ABNT 304 apresentam boa ductilidade.
- A espessura dos filmes coloridos por interferência influencia o comportamento mecânico do conjugado. Os que apresentam filmes menos espessos são mais duros, porém menos resistentes ao desgaste.
- A presença de vazios e descontinuidades na morfologia dos filmes de interferência é afetada principalmente pelo tamanho dos pulsos, no processo de coloração por corrente pulsada. Filmes mais compactos e menos porosos são obtidos em pulsos menores e filmes menos densos e mais porosos são obtidos em pulsos maiores.
- Filmes mais porosos resultam em conjugados menos duros e menos resistentes ao desgaste, com menor resistência ao nanoriscamento. A dureza dos filmes de interferência decresce linearmente com a porcentagem de área porosa e com o diâmetro médio de poros.
- O diâmetro médio dos poros e a nanorugosidade dos filmes de coloração por interferência apresentam uma correlação significativa, conferindo ao controle da corrente e do comprimento dos pulsos empregados no processo de coloração de aços inoxidáveis por corrente pulsada uma importância fundamental.

- O tratamento térmico a 150°C do filme de coloração por interferência eletrodepositado na superfície de aços inoxidáveis ABNT 304 promove uma perda gradativa da água presente no filme, que se estabiliza após cerca de 64 horas de tratamento. A porcentagem de área porosa diminui, estabilizando-se após duas horas de tratamento. Da mesma forma, o diâmetro médio de poros e a resistência ao desgaste do conjugado aumentam e estabilizam-se no mesmo tempo de tratamento.
- O tratamento térmico a 150°C por 256 horas aumenta a dureza e reduz o módulo de elasticidade dos filmes de coloração por interferência. Nos filmes mais porosos ocorre também uma redução da resistência ao nanoriscamento. Entretanto, a nanorugosidade dos filmes de coloração por interferência não foi alterada pelo tratamento térmico.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar a estrutura interna dos filmes de coloração por interferência utilizando técnicas de microscopia eletrônica de transmissão (MET).
- Desenvolver padrões de filmes finos de óxido de cromo para viabilizar a determinação quantitativa dos perfis de concentração a partir de técnicas de EEOC.
- Aplicar a metodologia de determinação da porosidade por técnica de MEVAR em filmes de óxido de cromo de porosidade conhecida, para apoio ao estabelecimento de modelos teóricos para previsão do comportamento mecânico de tais filmes a partir da porosidade dos mesmos.
- Estudar o efeito da porosidade dos filmes de coloração por interferência na resistência à corrosão, utilizando técnicas de impedância eletroquímica.
- Explorar a utilização de sondas especiais com menores diâmetros que o das utilizadas neste trabalho, buscando eliminar os artefatos encontrados nas imagens de MFA dos filmes de coloração por interferência.
- Realizar ensaios de nanoindentação *in situ* em MFA provido de dispositivo especial para estudo tribológico de superfícies em cargas abaixo das realizadas neste trabalho.
- Investigar testes alternativos de resistência ao desgaste por abrasão que simulem a vida em serviço dos aços inoxidáveis coloridos, tais como ensaios de resistência ao desgaste pela erosão de partículas presentes no meio urbano.
- Utilizar os conhecimentos adquiridos neste trabalho para desenvolvimento de novos produtos e processos de eletrodeposição de filmes porosos em superfícies metálicas, cuja aplicação envolva não apenas a fabricação de produtos decorativos e jóias, mas que encontre um campo promissor na produção de materiais biomédicos baseados nos aços inoxidáveis.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANSELL, R.O. DICKINSON, T., POVEY, F. An X-ray photo-electron spectroscopic study of the films on coloured stainless steel and coloured "Nilomag" Alloy 771, *Corrosion Science*, v. 18, p 245-256, 1978.
- ARAÚJO, C. R., VILLEGAS, E. A., JUNQUEIRA, R. M. R. Influência da espessura de filmes de interferência sobre a corrosão por pites de um aço inoxidável tipo ABNT 304, através de testes de imersão total. In: 54^o Congresso da ABM, 25-29 julho de 1999. São Paulo – SP, p.195-204, 1999.
- BLOWER, R., EVANS, T.E. Introducing coloured stainless steel – A novel product and a new process. *Sheet Metal Industries*, p.230-245, may 1974.
- CAI, X., BANGERT, H. Hardness measurements of thin films – determining the critical ratio of depth to thickness using FEM. *Thin Solid Films*, v. 264, p.59-71, 1995.
- CETEC - FUNDAÇÃO CENTRO TECNOLÓGICO DE MINAS GERAIS, Belo Horizonte-MG, Rosa Maria Rabelo Junqueira e Rogério Gonçalves Marques. Processo de Coloração de Aços Inoxidáveis Coloridos. Pedido de Patente PI 19703991, *Revista da Propriedade Industrial*, Rio de Janeiro, n.1464, 26 de janeiro de 1999.
- CETEC- Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais. Desenvolvimento em Escala Piloto de Processo Eletroquímico de Coloração de Aços Inoxidáveis. Belo Horizonte, (Relatório Final de Bolsa ITI/RHAE-CNPq), 48p, 2001.
- CHALKER, P. R.; BULL, S. J. RICKERY, D. S. A review of the methods for the evaluation of coating-substrate adhesion. *materials science and engineering A*, v.140, p.583-592, 1991.
- CHICOT, D., LESAGE, J. Absolute hardness of films and coatings. *Thin Solid Films*, v. 254, p.123-130, 1995.
- CONSIGLIO, R., RANDALL, N.X.. BELLATON, B.; STEBUT, J.V. The nano-scratch tester (NST) as a new tool for assessing the strength of ultrathin hard coatings and the mar resistance of polymer films. *Thin Solid Films* v.332, p.151-156, 1998.
- CREUS, J. MAZILLE H., I. DRISSI, H. Porosity evaluation of protective coatings onto steel, through electrochemical techniques. *Surface and Coatings Technology*, v.130: p.224-232, 2000.
- DIGITAL INSTRUMENTS INC., California – USA. Dimension 3000 – Command Reference Manual – Version 4.3.1, 1997.

- DING, J. MENG, Y. WEN, S. Mechanical properties and fracture toughness of multilayer hard coatings using nanoindentation. *Thin Solid Films* v.371, p.178-182, 2000.
- DINI, J.W. Electrodeposition The Materials Science of Coatings and Substrates, In: Porosity of Electrodeposited Coatings , Noyes Publication, p.249-274, 1993.
- DOERNER, M.F.; NIX, W.D. A method for interpreting the data from depth-sensing indentation instruments. *J. Mater. Res.* v.1(4), p.601-609, 1986.
- DUNCAN, D.B. Multiple range and multiple F tests. *Biometrics*, v.11, p.1-42,1955.
- ELMUSTAFA, A.A.; STONE,D.S. Nanoindentation and the indentation size effect:- kinetics of deformation and strain gradient plasticity. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, v.51, p.357-81, 2003.
- EPPENSTEINER, F. Chromate conversion coatings. *Metal Finishing*, v. 98, p.497-98, 2000.
- EVANS, T. E. Film formation on stainless steel in a solution containing chromic and sulphuric acids. *Corrosion Science*, v. 17, p.105-124, 1977.
- EVANS, T.E., HART, A.C., SKEDGELL, A.N. The nature of the film on colored stainless steel. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, v. 51(3), p.108-112, 1973.
- EVANS, T.E., HART, A.C. and SUTTON, W.H., UK Pat Appln N. 47048,1972.
- FURNEAUX, R.C., G.E. THOMPSON, G.C. WOOD, *Corrosion Science*, v.21, p.23-29, 1981.
- GARNAES, J. ; KODOF, N.; KUHLE, A.; NIELSEN, C. ; DIRSCHERL, K. BLUNT, L. Calibration of step heights and roughness measurements with atomic force microscopes. *Precision Engineering* v.27, p. 91-98, 2003.
- HANDKE, M. PALUSZIEKIEWICZ, C. FTIR spectra of thin inorganic coatings on metals. *Infrared Phys*, v.24, No. 2/3, p.121-128,1984.
- HART, AC., UK Pat Appln 1, 305.636, 1970.
- IMAGE - PRO PLUS - Version 3.0 for Windows, Copyright, 1997 Media Cybernetics, L.P.
- INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, Geneva. ISO/FDIS 14577-4; Metallic materials – Instrumented indentation test for hardness and materials parameters – Part 4: Measurements for coatings, Geneva, 2002, 27p.

- JOY, D.C., The theory and practice of high-resolution scanning electron microscopy, *Ultramicroscopy* v.37, p.216-233, 1991.
- JOY, D.C, UK, K. YEONG, HWU,J.J. Metrics of resolution and performance for CD-SEMs *Proceedings of SPIE – The International Society for Optical Engineering* v.3998, p 108-114, WA, USA, 2000.
- JUNQUEIRA, R.M.R., MARQUES, R.G., ANDRADE, M.S., HORTA, G.A. J. Coloração de aços inoxidáveis planos por imersão em ácidos crômico e sulfúrico. *Metalurgia & Materiais*, v. 49(419), p.532-542, julho/1993.
- JUNQUEIRA, R.M.R., NEVES, B.,R.A., MARQUES, RG, ANDRADE, M. S., BUONO, V.T.L., OLIVEIRA, C. R , AUCOUTURIER, *Imagens de filmes de interferência em aços inoxidáveis coloridos obtidas por microscopia eletrônica de varredura e microscopia de força atômica. Matéria 2 (1998) 7* [http// www. Coppe.ufrj.Br.81/~notimat/matéria/Vol 2, N2artigo 7/artigo.htm](http://www.Coppe.ufrj.Br.81/~notimat/matéria/Vol2,N2artigo7/artigo.htm)
- JUNQUEIRA , RMR, MARQUES, RG, SANTOS, LC . Resistência ao calor e ao desgaste de aços inoxidáveis coloridos, p.153-60 VI Seminário Brasileiro do Aço Inoxidável, São Paulo, 1999.
- JUNQUEIRA, R. M. R., OLIVEIRA, C. R., VILELA, J. M. ANDRADE, M. S. Study of colored films on stainless steel with scanning electron microscopy and electron microprobe. *Acta Microscopica* v. 5, Supplement B, p.358-29, October 1996.
- JUNQUEIRA, R.M.R.;MARQUES, R.G. Evaluation of Chemical Composition of Interference Films Using Auger Electron Microscopy. *Acta Microscopica*, v. 7 – Suppl A, p. 485-488, october 1998.
- JUNQUEIRA, R M. R. Coloração de aços inoxidáveis por tratamento térmico. Belo Horizonte: CETEC, 1996. 1v. (Relatório técnico final de atividades do Projeto: “Coloração de Aços Inoxidáveis por Imersão em Banho de Sais Fundidos”).
- JUNQUEIRA, R. M. R., OLIVEIRA, C. R., VILELA, J. M. ANDRADE, M. S. Effect of hardening treatment on the microstructure of an interference film deposited on a stainless steel . *Acta Microscopica*, v.6 Supl. A, p. 318-19, 1997.
- JUNQUEIRA, R.M.R., ANDRADE, M.S., GOMES, O.A., OLIVEIRA, N.J.L., SOUZA, W.A., BUONO, V.T.L., “Comportamento do Filme de Interferência Durante a Deformação de Aços Inoxidáveis Coloridos”, *Anais do 56º Congresso Anual da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais – ABM*, p.442-451, Belo Horizonte, Julho de 2001.
- KAZMANLI, M.K.; ROTHER, B.; URGEN, M.; MITTERER, C. Identification of cracks generated by indentation experiments in hard-coatings systems. *Surface and Coatings Technology* v. 107, p.65-75, 1998.
- KAYING, Z. FURONG, Z., JIANQIAO, H.; LU, S.; KERAN, Z.; HAO, G. Investigation of mechanical properties of transparent conducting oxide thin films. *Thin Solid Films*, v.443, p.60-65, 2003.

- KERBER, S.J. TVERBERG, J. Stainless steel surface analysis. *Advanced Materials and Processes*, p.33-36, November 2000.
- KIELY, J.D.; BONNELL, D.A. Quantification of topographic structure by scanning probe microscopy. *J.Vac. Sci. Technol. B* 15(4), p.1483-93, Jul/Aug 1997.
- KONYASHIN, I. Yu., CHUKALOVSKAYA, T. V., A technique for measurement of porosity in protective coatings, *Surface and Coatings Technology*, v.88, p.5-11, 1996.
- KURIYAMA, N., SHIIBA, S., SAITOH, H. ABE, N., SONE, Y. Continuous coloring line for stainless steel sheet, *Proceedings of International Conference on Stainless Steels*, 1991, Chiba, ISIJ, p.1012-17, 1991.
- KUTZELNIGG, A. The porosity of electrodeposits, Cause, Classification and Assessment, *Plating*, v.48, p.382, 1961.
- LENGLET, M.; GUILLAMET, R.; LOPITAUX, J.; HANNOYER, B. Characterisation des premières étapes de l'oxidation de l'acier inoxydable AISI 304 par spectrométrie I.R.F.T. *Mat. Res. Bull.*, v. 25, p. 575-583, 1990.
- LEYLAND, A; MATTHEWS, A. On the significance of the H/E ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimized tribological behaviour. *Wear*, v.246: p.1-11, 2000.
- LI, X.; BHUSHAN, B. Measurement of fracture toughness of ultra-thin amorphous carbon films. *Thin Solid Films* v.315, p.214-21, 1998.
- LYTLE, F.W.; GREGOR, R.B.; BIBBINS, G.L.; BLOHOWIAK, K.Y.; SMITH, R.E.; TUSS, G.D. An investigation of the structure and chemistry of a chromium-conversion surface layer on aluminum. *Corrosion Science*, v. 37(3), p. 349-369, 1995.
- MONTGOMERY, D.C. *Design and analysis of experiments*. 3 ed. New York: John Wiley, 1991. 649 p.
- NAKAHARA, S. Microporosity in thin films, *Thin Solid Films*, v.64, p.149-161, 1979.
- NAKAHARA, S. Microporosity induced by nucleation and growth processes in crystalline and non- crystalline films. *Thin Solid Films*, v.45, p.421-432, 1977.
- Naylor, C.E. *Plating*, v.37, p.153, 1950 apud. EVANS, T.E., HART, A.C., SKEDGELL, A.N, 1973.
- NEVES, B.R.A., VILELA, J.M.C., RUSSELL, P.E., REIS, A.C.C., ANDRADE, M.S. Imaging micro-cracks in gold films: a comparative study of scanning tunneling and atomic force microscopies. *Ultramicroscopy* v.76, p. 61-67, 1999.
- NOTTER, I.M.; GABE, D.R. Porosity of electrodeposited coatings: its cause, nature, effect and management. *Corrosion Reviews*, v. 10(3-4) , p. 217-280, 1992

- OGURA, K., TSUJIGO, M., SAKURAI, K; YANO, J. Electrochemical coloration of stainless steel and the scanning tunneling microscopy study, J. Electrochem. Soc. v. 140 (5), p. 1311-15, May 1993.
- OLIVER, W.C.; PHARR, G.M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. J. Materials Research, v.7, p.1564-1583, 1992.
- PAGE, T.F; HAINSWORTH, S.V. Using nanoindentation techniques for the characterization of coated systems: a critique. Surface and Coatings Technology, v.61, p. 201-208, 1993.
- PARKER, M.; HARTENSTEIN, M.L.; MARCUS, R.K. Effect of discharge parameters on emission yields in a radio-frequency glow-discharge atomic-emission source. Spectrochimica Acta Part B v.52, p.567-578,1997.
- PHARR, G.M. Measurement of mechanical properties by ultra-low load indentation. Materials Science and Engineering A v.253, p.151-159, 1998.
- PIDDOCK, V. , MAHMOUDIAN, B., ARROWSMITH, D.J. Some factors affecting the colouration of stainless steel by immersion in a mixture of hot chromic and sulphuric acids. Trans. Inst. Met. Finish, v.61(3), p.93-96, 1983.
- ROTHER, B.; DIETRICH, D.A. A new valuation of the classical hardness definition and consequences for mechanical characterization of thin films. Surface and Coatings Technology v. 74-75, p.614-617,1995.
- RUSS, J.C. Computer-Assisted Microscopy – The Measurement and Analysis of Images. In: Cap.7 Image Measurements, 3a. edição Plenum Press, New York, 1992, p.175-218.
- RUSSELL, P, BATCHELOR, D. SEM and AFM: Complementary Techniques for Surfaces Investigations. The Americas Microscopy and Analysis, Issue 49, p.5-8., – July 2001
- SCION Image é uma versão autorizada do programa Macintosh NIH Image para Windows 95 e 98, que pode ser conseguido no endereço www.scioncorp.com, 2000
- SHUMAN, D. J., MS thesis, Michigan Technological University, Houghton, MI 2001, 69p.
- SHIMADZU CORPORATION TESTING AND WEIGHING EQUIPMENT DIVISION, Tokyo. Shimadzu Dynamic Ultra-micro Hardness Tester DUH-W201S, Instruction Manual, 2003, 105p.
- SNEDECOR, G.W. E W.G. COCHRAN, Statistical Methods, eight edition. Iowa State College Press, Ames, Iowa, 1989, 503p.
- SONE, Y. TOCHIHARA, M. YOSHIOKA, K. Alternating current electrolyzing method for colored stainless steel, Proceedings of International Conference on Stainless Steels, 1991, Chiba, ISIJ , p.1006-11, 1991.

STATSOFT – Kernel release 5.1, Tulsa, OK, USA, Copyright, 1998, Stafsoft Inc.

SWADENER, J.G.; GEORGE, E.P.; PHARR, G.M. The correlation of the indentation size effect measured with indenters of various shapes. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* v.50, p.681-94, 2002.

SWAIN, M. V.; MENCİK. A. Mechanical property characterization of thin films using spherical tipped indenters. *Thin Solid Films* v.253, p.204-211, 1994.

VACANDIO, F.; MASSIANI, Y.; GERGAUD, P.; THOMAS, O. Stress, porosity measurements and corrosion behaviour of AlN films deposited on steel substrates. *Thin Solid Films* v.359, p. 221-27, 2000.

VANLANDINGHAM, M.R. McNIGHT, S.H. PALMESE, G.R., ELINGS, J.R.; HUANG, T. A.; BOGETTI, R.F.; EDULJEE, R.F. Nanoscale indentation of polymer systems using the atomic force microscope. *J. of Adhesion*, v.64, p.31, 1997.

VILELA, J.M.C.; ANDRADE, M.S.; GOMES, O.A.; MACHADO, R.R; SERRANO. A.L, MORAIS,J.M.D. Nanoscratching, atomic and magnetic force microscopies of phases formed during martensite reversion in stainless steel. *Acta Microscopica, Suppl, A*, p 1-5, april/2003.

WESTRA, K. L.; THOMSON, D.J. Effect of tip shape on surface roughness measurements from atomic force microscopy images of thin films. *J. Vac. Sci. Technol. B* 13(2), p.344-349, Mar/Apr 1995.

WITTLING, M.; BENDAVID, A. ; MARTIN, P.J.; SWAIN, M.V. Influence of thickness and substrate on the hardness and deformation of TiN films, *Thin Solid Films* v. 270: p.283-88, 1995.

WINCHESTER, M.R.; MILLER, J.M. Drift-corrected calibration in glow discharge optical emission spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.*, v. 15: p.122-128, 2000.

WORKS, H. Production and properties of colored stainless steel. *Nippon Steel Technical Report N. 12*: p.134-39, December, 1978.

WU, G., WANG, J.; SHEN, J., YANG, T.; ZHANG, Q.; ZHOU, B.; DENG, Z.; FAN, B., ZHOU, D.; ZHANG, F. A new method to control nono-porous structure of sol-gel-derive silica films and their properties, *Materials Research Bulletin*, v.36, p.2127-2139, 2001.

XIAODONG, L.; BHARAT, B. Measurement of fracture toughness of ultra-thin amorphous carbon films. *Thin Solid Films*, v.315, p.214-221, 1998.

ZHAO, M.; SLAUGHTER, W.S.; LI, M., MAO, S.X. Material-length-scale-controlled nanoindentation size effects due to strain-gradient plasticity. *Acta Materialia*, v.51(15), p. 4461-4469, 2003.

ZENG, A.; LIU, E.; ANNERGREN, I. F.; TAN, S. N.; ZHANG, S.; HING, P.; GAO, J.,
EIS capacitance diagnosis of nanoporosity effect on the corrosion protection of
DLC films, *Diamond and Related Materials*, v.11, p. 160-168, 2002.