



INVESTIGAÇÃO ESTRUTURAL E AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO MECÂNICO E TÉRMICO DE FILMES FINOS DE $Ti_{1-x}Al_xN$ ($0 \leq x \leq 0,6$)

Dias¹, I.L.; Sabino¹, L.F.S.; Araújo¹, P.L.L.; Rezende¹, R.L.; Matos¹, M.S.M.; de Oliveira¹, F.S.; Tentardini¹, E.K.

¹Universidade Federal de Sergipe, Av. Marcelo Deda Chagas, São Cristóvão–SE, 49107-230, Brasil.

Autor de correspondente: Iago Lemos Dias

Endereço: Av. Marcelo Deda Chagas, S/N, Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais, São Cristóvão-SE, Brasil.

Tel.: +55 (77) 988458250 *Email: iagolemos18@gmail.com

RESUMO

Filmes finos de $Ti_{1-x}Al_xN$ com diferentes teores de Al (20, 40 e 60 at.%) foram depositados por *magnetron sputtering* reativo com o objetivo de avaliar qual teor até 60 at.% de alumínio apresenta a melhor combinação entre comportamento mecânico e térmico, visando aplicações industriais. Para isso, os filmes foram submetidos a análises de nanodureza e ensaios de oxidação (400, 500 e 600 °C). O filme com 20 at.% de alumínio exibiu características semelhantes ao TiN puro, sendo descartado como um candidato a aplicações que necessitam dessas propriedades. Em contrapartida, os filmes com 40 e 60 at.% resistiram a maior temperatura de oxidação (600 °C). Apesar do comportamento térmico semelhante, o revestimento com 60 at.% de alumínio apresentou dureza superior a amostra com 40 at.%, o que torna esse teor mais viável em aplicações que exijam dessas propriedades simultaneamente.

Palavras-chave: filmes finos, *magnetron sputtering*, $Ti_{1-x}Al_xN$, resistência à oxidação, nanodureza.

1. INTRODUÇÃO

Filmes finos de nitreto de titânio (TiN) têm sido largamente utilizados nas últimas década em razão da sua alta dureza, inércia química e boa resistência ao desgaste. Entretanto, sua baixa resistência à oxidação (~ 400 °C) pode ser um fator limitante em certas aplicações deste material (1,2).

Uma das alternativas para superar essa restrição é adicionar o alumínio na estrutura do TiN, formando filmes de $Ti_{1-x}Al_xN$, que têm sido empregados com sucesso em inúmeras aplicações na indústria metalmeccânica por apresentar melhores propriedades térmicas e mecânicas quando comparado ao TiN puro (3-5).

De acordo com a literatura, a estrutura do $Ti_{1-x}Al_xN$ é diretamente dependente da quantidade de alumínio existente no filme fino. Para x variando de 0 a 0,6, verifica-se que o $Ti_{1-x}Al_xN$ possui estrutura NaCl típica do nitreto de titânio (TiN), exibindo a formação da fase cúbica de uma solução sólida substitucional (c- $Ti_{1-x}Al_xN$) (6,7). Assim que este valor é ultrapassado, o limite de solubilidade do Al ($x_{máx}$) é atingido e a estrutura do filme entra em um regime de transição associado à segregação inicial do AlN, conferindo características amorfas ao material. Para concentrações ainda mais elevadas, o filme sai do domínio de transição e a estrutura se cristaliza como uma única fase compatível com o AlN, formando uma estrutura ternária h- $Al_{1-x}Ti_xN$ (8,9).

É perceptível que a estrutura do $Ti_{1-x}Al_xN$ depende fortemente do nível de solubilidade do alumínio na estrutura cúbica do TiN, impactando diretamente nas propriedades exibidas pelo material (6,10). Sob essa perspectiva, a literatura reporta que os revestimentos com até 60 at.% Al apresentam os melhores desempenhos térmicos e mecânicos, que são características essenciais em aplicações industriais. Contudo, apesar da diversidade de trabalhos relacionados à dureza ou resistência à oxidação deste sistema (11,12), são escassos os estudos que visam definir o teor mais vantajoso para ambas as propriedades.

Diante do exposto, este trabalho tem como objetivo avaliar o teor até 60 at.% Al mais favorável do ponto de vista térmico e mecânico de filmes de $Ti_{1-x}Al_xN$ depositados via *magnetron sputtering* reativo, adicionando valores de 20, 40 e 60 Al at.%. Os revestimentos foram caracterizados por espectroscopia de retroespalhamento Rutherford (RBS), microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG), difração de raio X com ângulo de incidência rasante (GAXRD), ensaios de Nanodureza e testes de oxidação.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Filmes finos de TiN e $Ti_{1-x}Al_xN$ foram codepositados por *magnetron sputtering* reativo, utilizando um sistema de *sputtering* do modelo AJA Orion 5-HV através de um porta-amostras rotativo com velocidade angular de 10 rpm, localizado a 100 mm de distância dos alvos. Dois alvos foram utilizados simultaneamente para deposição do filme, titânio e alumínio, com purezas de 99,80% e 99,99%, respectivamente.

Wafers de silício e polietileno foram utilizados como substratos, em correspondência com as técnicas de caracterização utilizadas. Todos os substratos

foram limpos em banho ultrassônico e imersos em acetona por 30 minutos antes de serem inseridos na câmara de vácuo.

Para a deposição dos revestimentos, todos os parâmetros foram mantidos constantes, exceto a potência aplicada ao alvo de Al: pressão de base 3×10^{-5} Pa; pressão de trabalho 4×10^{-1} Pa; potência alvo de Ti: 150 W; potência alvo de Al: TiN: 0 W; $Ti_{0,8}Al_{0,2}N$: 52 W; $Ti_{0,6}Al_{0,4}N$: 105 W e $Ti_{0,4}Al_{0,6}N$: 210 W; fluxos de Ar e N_2 : 19 e 2 sccm, respectivamente. Nenhum aquecimento externo ou *interlayer* foram empregados durante as deposições.

Os tempos de deposição foram determinados com base em cada técnica de caracterização a ser utilizada, 12 minutos para amostras RBS e 90 minutos para amostras SEM-FEG, Nanodureza e GAXRD.

As análises de RBS foram realizadas em equipamento Tandetron de 3 MV, utilizando partículas de He^{++} aceleradas com 1,2 MeV e detector de silício a 165° (resolução de 12 KeV). A composição elementar foi estimada utilizando o software SINMRA. Os testes GAXRD foram executados utilizando um equipamento Shimadzu XRD-6000 com radiação Cu-K α ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$), ângulo de incidência rasante de $1,2^\circ$, passo de $0,02^\circ$ e velocidade de varredura de $1^\circ/\text{min}$.

As imagens de microscopia MEV-FEG das seções transversais dos filmes finos foram adquiridas por meio de um microscópio eletrônico de varredura com emissão de campo, modelo MEV-FEG ZEISS AURIGA 40.

A dureza de todos os revestimentos foi verificada através dos ensaios de nanodureza realizados em um nanodurômetro Fisherscope HV 100 com indentador Berkovich.

Os ensaios de oxidação foram realizados em um forno de resistência elétrica, do tipo mufla, modelo JUNG LF00612. As amostras foram expostas a temperatura de 400°C , 500°C e 600°C por um período de 30 minutos em atmosfera ambiente, a uma taxa de aquecimento de 8, 10 e $12^\circ\text{C}/\text{min}$. As taxas distintas têm como finalidade padronizar o tempo de todos os ensaios, totalizando 80 min por ensaio.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES:

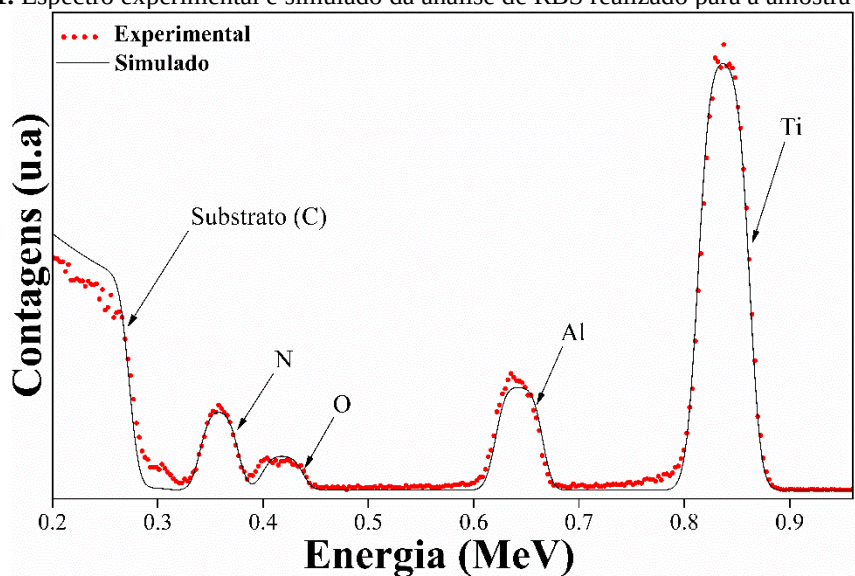
3.1 RBS

Para determinar a composição química, vários filmes finos de $Ti_{1-x}Al_xN$ variando a potência aplicada ao alvo de Al foram depositados. Todos foram caracterizados por RBS e três amostras de $Ti_{1-x}Al_xN$ foram selecionadas visando manter a estrutura

cúbica do TiN nestes revestimentos: 20 at.% Al (amostra $\text{Ti}_{0,8}\text{Al}_{0,2}\text{N}$), 40 at.% Al (amostra $\text{Ti}_{0,6}\text{Al}_{0,4}\text{N}$) e 60 at.% Al (amostra $\text{Ti}_{0,4}\text{Al}_{0,6}\text{N}$), mais uma amostra de TiN puro para fins comparativos.

Com o objetivo de evitar o *background* elevado que seria gerado pelo substrato de silício empregado nas outras técnicas, o substrato de polietileno foi utilizado. Isso permite uma análise mais precisa de elementos químicos leves, como o nitrogênio e o oxigênio. O espectro de RBS para a amostra $\text{Ti}_{0,6}\text{Al}_{0,4}\text{N}$ é mostrado na Fig. 1. Espectros semelhantes (não mostrados) foram obtidos para as outras amostras de $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$.

Figura 1. Espectro experimental e simulado da análise de RBS realizado para a amostra $\text{Ti}_{0,6}\text{Al}_{0,4}\text{N}$.



Além dos picos relacionados ao carbono (do substrato), titânio, alumínio e nitrogênio provenientes dos filmes finos, podem ser observados picos relacionados ao oxigênio. Tais contaminantes foram previamente identificados por nosso grupo de pesquisa (13), sendo os átomos de oxigênio originados de deposição em câmara. No presente trabalho, as concentrações de oxigênio não ultrapassaram 5 at.%, e, para efeitos práticos, serão considerados apenas os elementos químicos relacionados aos filmes finos (Ti, Al e N).

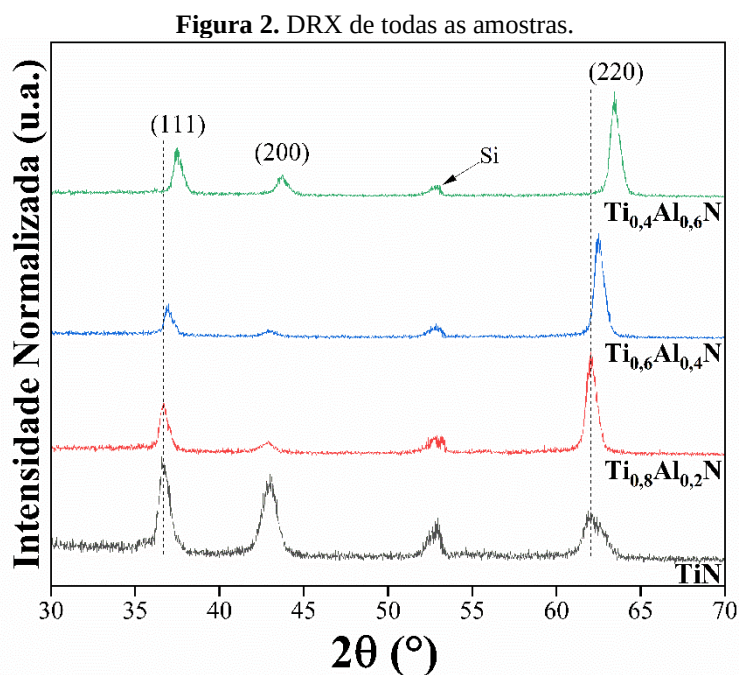
A Tabela 1 apresenta a composição química das amostras investigadas. Para melhor comparação com a literatura, a relação $\text{Al} / (\text{Ti} + \text{Al})$ foi a principal variável analisada nesta técnica, nomeando também as amostras.

Tabela 1: Composição química das amostras TiN, Ti_{0,8}Al_{0,2}N, Ti_{0,6}Al_{0,4}N e Ti_{0,4}Al_{0,6}N.

Amostras	Ti (at.%)	Al (at.%)	N (at.%)	Al / (Ti + Al) (at.%)
TiN	51,4 ± 0,5	-	48,6 ± 0,9	-
Ti _{0,8} Al _{0,2} N	40,6 ± 0,5	10,6 ± 0,6	48,8 ± 0,9	~ 20
Ti _{0,6} Al _{0,4} N	30,2 ± 0,5	20,7 ± 0,6	49,1 ± 0,9	~ 40
Ti _{0,4} Al _{0,6} N	19,4 ± 0,5	30,2 ± 0,4	50,4 ± 0,9	~ 60

3.2 DRX

A Figura 2 apresenta os difratogramas de GIXRD das amostras TiN, Ti_{0,8}Al_{0,2}N, Ti_{0,6}Al_{0,4}N e Ti_{0,4}Al_{0,6}N, nos quais é possível perceber, confrontando com o padrão JCPDS#00-038-1420, a presença única da estrutura cristalina cúbica de face centrada do TiN (c-TiN) em todas as amostras. Além disso, o pico do substrato (Si) é identificado em aproximadamente 53,4°, e sua intensidade provavelmente decresce devido ao aumento na espessura dos filmes.



Nos difratogramas, é possível perceber que a amostra sem adição de alumínio (TiN) não apresenta um plano preferencial, sendo os picos (111), 36,7°, e (200), 42,9°, os mais evidentes quando comparados ao plano (220) em 62,2°.

Em contrapartida, o plano (220) se torna preferencial à medida que o alumínio é adicionado na estrutura do TiN. O crescimento deste plano pode ser associado a uma maior energia das partículas em razão das potências mais elevadas no alvo de

Al, o que provoca aquecimento local e facilita a difusão superficial em direção a planos mais densos. Vale dizer que, por ser um plano mais compacto, é possível que o seu crescimento preferencial nesta direção promova uma melhoria no comportamento mecânico dos filmes (14).

Uma observação importante desta análise é o deslocamento dos picos para ângulos maiores à proporção que o teor de alumínio aumenta. De acordo com a Lei de Bragg, quanto maior o ângulo de difração menor será o parâmetro de rede da estrutura cristalina. Ou seja, a presença do alumínio reduziu as dimensões da estrutura NaCl do TiN puro, o que sugere a formação de uma solução sólida c-Ti_{1-x}Al_xN através da substituição dos átomos de Ti por átomos de Al no reticulado.

O deslocamento é nulo para as amostras com 20 at.% de Al, mas se torna apreciável para os filmes contendo 40 e 60 at.%. Esse comportamento pode ser explicado pela pequena diferença entre os valores dos raios iônicos do Ti e Al, 0,067 nm e 0,053 nm (15), respectivamente, o que torna necessário teores acima dos 20 at.% de Al para que a mudança no parâmetro de rede seja efetiva.

Os resultados do GAXRD apontam para a formação de uma fase única da solução sólida substitucional c-Ti_{1-x}Al_xN e, devido ao maior aquecimento local, promovem o crescimento preferencial do plano (220).

3.3 MEV-FEG

3.3.1 Superfície

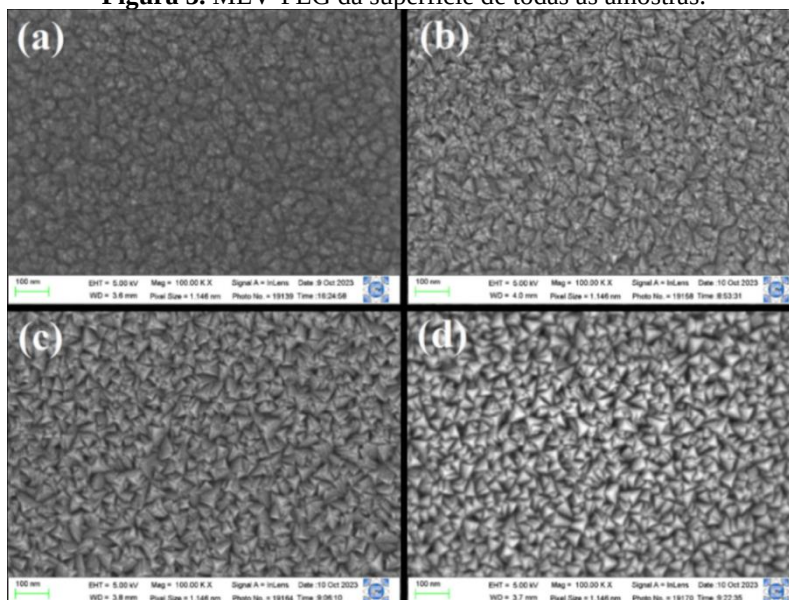
A Fig. 3 (a-d) apresenta as imagens de microscopia para a superfície de todos os filmes com a ampliação de 100000 x. Nenhuma das amostras exibiu eventuais defeitos provenientes da deposição como trincas, poros ou bolhas, o que demonstra uma boa integridade superficial dos filmes depositados. A integridade dos filmes é um fator importante a ser garantido, visto que as propriedades dependem diretamente da qualidade dos filmes depositados.

Na Fig. 3a é possível observar a presença de uma característica morfológica densa e pouco definida na superfície da amostra TiN. Conforme o teor de alumínio aumenta, as amostras b) Ti_{0,8}Al_{0,2}N, c) Ti_{0,6}Al_{0,4}N e d) Ti_{0,4}Al_{0,6}N exibiram um aparente crescimento dos grãos quando comparadas ao TiN puro.

Por fim, à medida que a concentração de alumínio aumentou, os filmes apresentaram maior concentração de vazios e de grãos com geometria piramidal bem definida. A presença dos grãos piramidais é constantemente atribuída ao crescimento preferencial do plano (220), assim como observado no DRX, e é justificado pela menor

energia superficial associada a esse plano (16). Além disso, alguns autores correlacionam essas características microestruturais a piores propriedades térmicas e mecânicas, visto que apresentam mais defeitos e irregularidades superficiais (12,17).

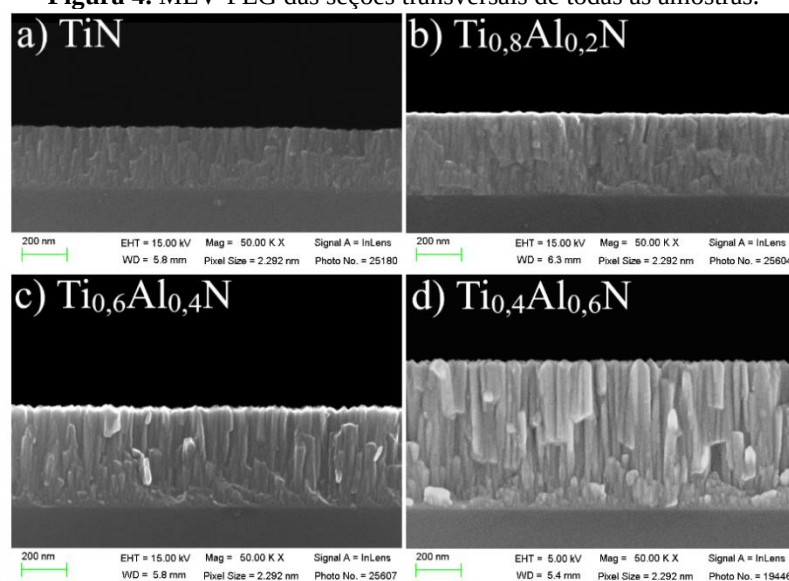
Figura 3. MEV-FEG da superfície de todas as amostras.



3.3.2 Seção transversal

A Figura 4 (a-d) mostra as imagens transversais para amostras de TiN, $\text{Ti}_{0,8}\text{Al}_{0,2}\text{N}$, $\text{Ti}_{0,6}\text{Al}_{0,4}\text{N}$ e $\text{Ti}_{0,4}\text{Al}_{0,6}\text{N}$.

Figura 4. MEV-FEG das seções transversais de todas as amostras.



Observando todas as micrografias, há uma clara diferença na espessura dos revestimentos, de 180 nm a 540 nm para as amostras TiN e $\text{Ti}_{0,4}\text{Al}_{0,6}\text{N}$,

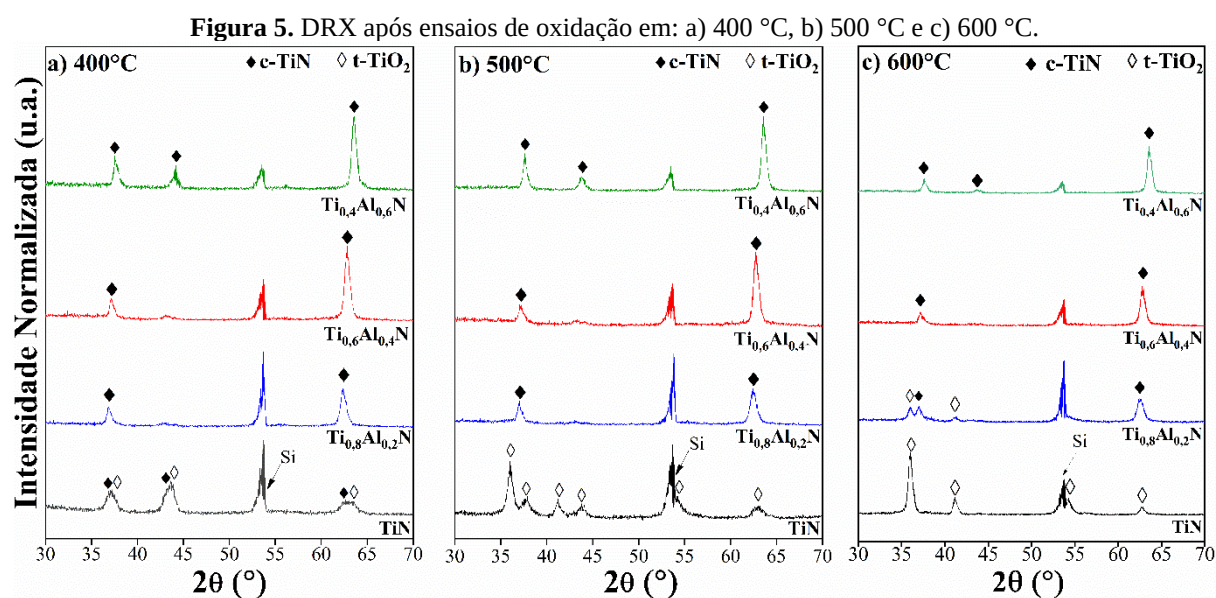
respectivamente. A diferença na espessura das amostras pode ser explicada devido ao tempo de deposição (90 min) ter sido o mesmo em todas as amostras, portanto, já era esperado um aumento crescente na espessura a depender do teor de Al.

Todas as amostras apresentaram crescimento colunar, comportamento típico observado em filmes finos depositados por técnicas de PVD, sendo as colunas mais evidentes para as amostras com mais alumínio adicionado (7).

3.4 Ensaios de oxidação

O padrão de difração de todas as amostras após testes de oxidação à 400, 500 °C e 600 °C são apresentados na Fig. 5 (a-c). Na Fig. 5(a) é possível perceber que todos os filmes resistiram a temperatura de 400 °C. Esse comportamento já era esperado e é compatível com a resistência do TiN e de outros sistemas de nitretos binários avaliados em estudos anteriores (1,4,5).

Diante da temperatura de oxidação de 500 °C, Fig. 5(b), apenas a amostra TiN apresentou os picos da fase tetragonal do óxido t-TiO₂ (JCPDS #00-021-1276) e a completa oxidação da fase c-TiN, o que sugere alterações na microestrutura e baixa estabilidade térmica deste revestimento. Além disso, as amostras com a presença do alumínio mantiveram a fase única do c-TiN, exibindo uma melhor resistência à oxidação a partir da formação do nitreto ternário Ti_{1-x}Al_xN.



A Fig.5 (c) apresenta os difratogramas após os ensaios realizados a 600 °C. É possível perceber que, além do TiN, a amostra Ti_{0,8}Al_{0,2}N também sofreu o processo de oxidação, constatado pela formação da fase do óxido de titânio. Em contrapartida,

os filmes com 40 e 60 % de alumínio se mostraram estáveis mesmo em altas temperaturas. Similar ao comportamento em 400 e 500 °C, não foram identificados picos diferentes dos observados no DRX antes dos ensaios de oxidação.

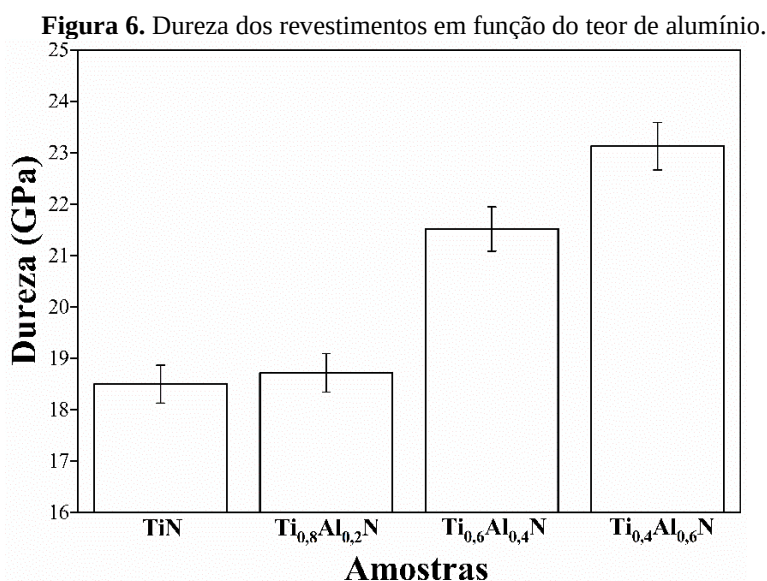
A melhoria dessa propriedade no sistema $Ti_{1-x}Al_xN$ é constantemente atribuída à presença da morfologia densa e homogênea dos filmes, visto que apresentam menos defeitos e dificultam a difusão do oxigênio para o interior dos revestimentos (11,17).

Entretanto, as amostras $Ti_{0,6}Al_{0,4}N$ e $Ti_{0,4}Al_{0,6}N$ exibiram simultaneamente um bom comportamento diante da temperatura e uma microestrutura com maior quantidade de vazios e crescimento colunar evidente, como apresentado nas análises de FEG-MEV, indicando que a morfologia não deve ser um fator determinante na resistência à oxidação de filmes finos depositados por PVD. Esse aspecto está em conformidade com estudos mais recentes realizados para o sistema $Ti_{1-x}Al_xN$ (4,5).

3.5 Nanodureza

Os resultados dos ensaios de nanodureza das amostras TiN, $Ti_{0,8}Al_{0,2}N$, $Ti_{0,6}Al_{0,4}N$ e $Ti_{0,4}Al_{0,6}N$ depositados neste trabalho são mostrados na Figura 6.

As amostras TiN e $Ti_{0,8}Al_{0,2}N$ apresentaram valor de dureza semelhante, aproximadamente 18,5 GPa, resultado similar ao encontrado por outros autores (8, 10). Em contrapartida, os filmes com adição de 40 e 60 at.% de alumínio manifestaram um aumento considerável no valor da dureza dos revestimentos, de 21,5 e 23 GPa, respectivamente - o que corresponde a um acréscimo de 16 e 25 % quando comparados à amostra TiN.



O provável mecanismo associado ao endurecimento do material é a formação de uma solução sólida $Ti_{1-x}Al_xN$, a partir da indução de dois fenômenos: (1) dificuldade do deslocamento das discordâncias devido à presença de diferentes átomos no reticulado, e (2) o aumento no stress residual da estrutura cristalina, provocado pela redução dos parâmetros de rede em razão da substituição dos átomos de titânio por átomos de alumínio na matriz do TiN.

Adicionalmente, apesar da formação da solução sólida na amostra $Ti_{0,8}Al_{0,2}N$, esse teor não foi suficiente para provocar uma redução significativa na estrutura cristalina do TiN (não houve deslocamento dos picos do DRX desse revestimento) e, conseqüentemente, para promover os fenômenos supracitados e gerar um aumento na dureza do material, conferindo a esta amostra um valor semelhante ao TiN puro.

4. CONCLUSÃO

Filmes finos de TiN e $Ti_{1-x}Al_xN$ com diferentes concentrações de alumínio foram depositados via *magnetron sputtering* reativo. As análises de RBS mostraram uma razão (Al / Ti+Al) nos valores de 20, 40 e 60 at.% de Al.

Nas análises de GAXRD foi possível observar a presença única da estrutura cristalina do tipo NaCl do TiN (c-TiN) em todas as composições, exibindo crescimento do plano preferencial na direção (220) com a adição de alumínio. Além disso, o deslocamento dos picos sugeriu a formação de uma solução sólida substitucional a partir da substituição dos átomos de titânio por átomos de alumínio na estrutura do TiN.

Nos difratogramas após ensaios de oxidação à 600 °C, apenas a amostra $Ti_{0,8}Al_{0,2}N$ apresentou a fase indesejada do t-TiO₂ dentre os filmes com adição de alumínio, excluindo a viabilidade de aplicação dessa amostra em condições de alta temperatura.

Os ensaios de nanodureza revelaram que as amostras $Ti_{0,6}Al_{0,4}N$ e $Ti_{0,4}Al_{0,6}N$ exibiram melhoria do comportamento mecânico, conferindo um aumento de 16 e 25%, respectivamente, em relação a amostra de TiN. Além disso, o mecanismo de endurecimento do material foi associado à formação da solução sólida $Ti_{1-x}Al_xN$.

Por fim, apesar dos filmes $Ti_{0,6}Al_{0,4}N$ e $Ti_{0,4}Al_{0,6}N$ obterem características térmicas semelhantes, a amostra com 60 at.% de alumínio apresentou melhor comportamento mecânico, o que torna esse teor mais viável em aplicações que exijam dessas propriedades simultaneamente.

REFERÊNCIAS

- [1] AIT-DJAFER, A. Z. et al. "Deposition and characterization of titanium aluminum nitride coatings prepared by RF magnetron sputtering", **Applied Surface Science**, v. 350, pp. 6–9, Set. 2015. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.02.053>.
- [2] RIZZO, A. et al. "Improved properties of TiAlN coatings through the multilayer structure", **Surface and Coatings Technology**, v. 235, pp. 475–483, Nov. 2013. <http://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.08.006>.
- [3] GROSSMANN, B. et al. "Phase composition and thermal stability of arc evaporated $Ti_{1-x}Al_xN$ hard coatings with $0.4 \leq x \leq 0.67$ ", **Surface and Coatings Technology**, v. 309, pp. 687–693, Jan. 2017. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.11.015>.
- [4] CHAVEE, L. et al. "A mechanistic approach of oxidation resistance, structural and mechanical behaviour of TiAlN coatings" **Applied Surface Science**, v. 586, pp. 152851, Jun. 2022. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.152851>.
- [5] GRECZYNSKI, G.; HULTMAN, L.; ODÉN, M. "X-ray photoelectron spectroscopy studies of $Ti_{1-x}Al_xN$ ($0 \leq x \leq 0.83$) high-temperature oxidation: The crucial role of Al concentration", **Surface and Coatings Technology**, v. 374, pp. 923–934, Set. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.06.081>.
- [6] MAYRHOFER, P. H. et al. "Self-organized nanostructures in the Ti–Al–N system. **Applied Physics Letters**", v. 83, n. 10, pp. 2049–2051, Set. 2003. <https://doi.org/10.1063/1.1608464>.
- [7] WALDL, H.; TKADLETZ, M.; LECHNER, A.; CZETTL, C.; POHLER, M.; SCHALK, N. Evolution of the fracture properties of arc evaporated $Ti_{1-x}Al_xN$ coatings with increasing Al content. **Surface and Coatings Technology**, v. 444, p. 128690, Ago. 2022. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2022.128690>.
- [8] ZHOU, M. et al. "Phase transition and properties of Ti–Al–N thin films prepared by r.f.-plasma assisted magnetron sputtering", **Thin Solid Films**, v. 339, n. 1–2, pp. 203–208, Fev. 1999. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(98\)01364-9](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(98)01364-9).
- [9] RAUCH, J. Y.; ROUSSELOT, C.; MARTIN, N. Structure and composition of $Ti_xAl_{1-x}N$ thin films sputter deposited using a composite metallic target. **Surface and Coatings Technology**, v. 157, n. 2–3, p. 138–143, Ago. 2002. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(02\)00146-9](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(02)00146-9).
- [10] KLOSTERMANN, H.; BÖCHER, B.; FIETZKE, F.; MODES, T.; ZYWITZKI, O. "Nanocomposite oxide and nitride hard coatings produced by pulse magnetron sputtering", **Surface and Coatings Technology**, v. 200, n. 1–4, pp. 760–764, Out. 2005. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.02.120>.
- [11] CHAKRABARTI, K. et al. "Effects of nitrogen flow rates on the growth morphology of TiAlN films prepared by an rf-reactive sputtering technique", **Thin Solid Films**, v. 406, n. 1–2, pp. 159–163, Mar. 2002. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(01\)01791-6](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(01)01791-6).
- [12] PATEL, S. B.; MOHAMMADPOUR, E.; MONDINOS, N. et al. "High temperature in-situ phase stability of sputtered $TiAl_xN$ coatings", **Journal of Alloys and Compounds**, v. 786, pp. 507–514, Mai. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.01.379>.
- [13] SILVA NETO, P. C.; FREITAS, F. G. R.; FERNANDEZ, D. A. R. et al. Investigation of microstructure and properties of magnetron sputtered Zr-Si-N thin films with different Si content. **Surface and Coatings Technology**, v. 353, p. 355–363, nov. 2018. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.07.106>.

- [14] ROMAN, D.; BERNARDI, J. C.; BOEIRA, C. D.; DE SOUZA, F. S.; SPINELLI, A.; FIGUEROA, C. A.; BASSO, R. L. O. Nanomechanical and electrochemical properties of ZrN coated NiTi shape memory alloy. **Surface and Coatings Technology**, v. 206, n. 22, p. 4645–4650, jun. 2012. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.05.039>.
- [15] SHANNON, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. **Acta Crystallographica Section A**, v. 32, n. 5, p. 751–767, Set. 1976. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>.
- [16] CHEN, J. T.; WANG, J.; ZHANG, F. et al. “Characterization and temperature controlling property of TiAlN coatings deposited by reactive magnetron co-sputtering”, **Journal of Alloys and Compounds**, v. 472, n. 1–2, pp. 91–96, Mar. 2009. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.04.083>.
- [17] KIMURA, A.; KAWATE, M.; HASEGAWA, H.; SUZUKI, T. Anisotropic lattice expansion and shrinkage of hexagonal TiAlN and CrAlN films. **Surface and Coatings Technology**, v. 169–170, p. 367–370, jun. 2003. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(03\)00040-9](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(03)00040-9).

STRUCTURAL INVESTIGATION AND EVALUATION OF THE MECHANICAL AND THERMAL BEHAVIOR OF $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ THIN FILMS ($0 \leq x \leq 0.6$)

$\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ thin films with different Al contents (20, 40 and 60 at.%) were deposited by reactive magnetron sputtering aiming to evaluate which aluminum content up to 60 at.% presents the best combination between mechanical and thermal behavior, focusing at industrial applications. The films were subjected to nanohardness analyzes and oxidation tests (400, 500 and 600 °C). The film with 20 at.% aluminum exhibited similar characteristics when compared to pure TiN, being discarded as a candidate for applications that demand these properties. In contrast, films with 40 and 60 at.% resisted to the higher oxidation temperature (600 °C). Despite similar thermal behavior, the coating with 60 at.% of aluminum showed a higher hardness than the sample with 40 at.%, which makes this content more viable in applications that require mechanical and thermal resistance simultaneously.

Keywords: thin films, *magnetron sputtering*, $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$, oxidation resistance, nanohardness.