

**UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS**

**Transporte atômico e reação química em nanoestruturas TiN e  
TiN/Ti em aço nitretado a plasma**

Cesar Aguzzoli

Caxias do Sul

2008

CESAR AGUZZOLI

**TRANSPORTE ATÔMICO E REAÇÃO QUÍMICA EM NANOESTRUTURAS  
TIN E TIN/TI EM AÇO NITRETADO A PLASMA**

“Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Materiais da Universidade de Caxias do Sul, visando a obtenção do grau de mestre em Materiais”.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Kirinus Tentardini

Co-orientador: Prof. Dr. Israel Baumvol

Caxias do Sul, junho de 2008

**“Transporte atômico e reação química em nanoestruturas TiN e TiN/Ti em aço nitretado a plasma”.**

Cesar Aguzzoli

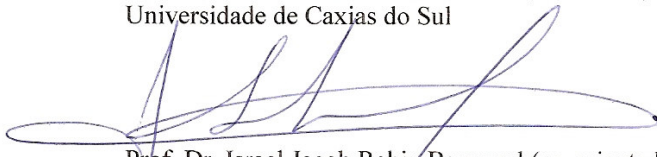
Dissertação de Mestrado submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Materiais da Universidade de Caxias do Sul, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais, Área de Concentração: Processamento e Simulação de Materiais.

Caxias do Sul, 03 de junho de 2008.

Banca Examinadora:



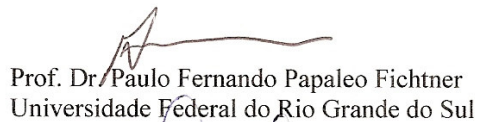
Prof. Dr. Eduardo Kirinus Tentardini (orientador)  
Universidade de Caxias do Sul



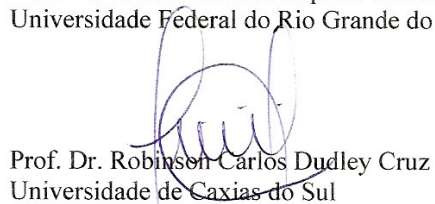
Prof. Dr. Israel Jacob Rabin Baumvol (co-orientador)  
Universidade de Caxias do Sul



Prof. Dr. Alexandre Viecelli  
Universidade de Caxias do Sul



Prof. Dr. Paulo Fernando Papaleo Fichtner  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul



Prof. Dr. Robison Carlos Dudley Cruz  
Universidade de Caxias do Sul

## **Agradecimentos**

Ao Prof. Israel pelo seu empenho incansável em ensinar, orientar, exigir; pela sua determinação em conduzir todo e qualquer meio necessário para que as pesquisas sejam realizadas. Um modelo de pesquisador;

A minha família pelo apoio, compreensão e amor;

Aos meus amigos e colegas: Raquel, Larissa, Alan, Sérgio, Stevan, Carina, Cíntia, Luciana, Luciane, Álvaro;

A Marga, a qual com seu empenho e dedicação contribuiu para a realização deste trabalho, uma grande pessoa, uma grande profissional e uma grande amiga;

Ao Prof. Eduardo pela ajuda no desenvolvimento deste trabalho;

Aos professores: Carlos Figueroa, Cristiano Krug, Elisa Boff, Leonardo Miotti, Gabriel Soares, Marcos Vasconcellos, Carlos Fortis;

Ao Paulinho que contribuiu para este trabalho com seu grande empenho e genialidade;

À empresa Soprano por financiar a bolsa de estudos para este trabalho;

A todos que contribuíram direta e indiretamente e que não foram citados.

## **Publicações do autor no tema desta dissertação**

1) E. K. Tentardini, C. Aguzzoli, M. Castro, A. O. Kunrath, J. J. Moore, and I. J. R. Baumvol, “Reactivity between aluminium and (Ti,Al)N coatings for casting dies”, *Thin Solid Films* 516 (2008) 3062–3069.

2) E. K. Tentardini, A. O. Kunrath, C. Aguzzoli, M. Castro, J. J. Moore and I. J. R. Baumvol, “Soldering mechanisms in materials and coatings for aluminum die casting”, *Surf. Coat. Technol.* 202 (2008) 3764. Doi:**10.1016/j.surfcoat.2008.01.019**.

3) C. Aguzzoli, E. K. Tentardini, C. A. Figueroa, C. Kwietniewski, L. Miotti, and I. J. R. Baumvol, “Atomic transport and chemical reaction in TiN/Ti nanolayers on plasma nitrided steel”, *Applied Physics A*, accepted for publication (2008). Doi: **10.1007/s00339-008-4758-x**.

## Resumo

A utilização cada vez mais severa de ferramentas de corte pela indústria metal-mecânica e a exigência de aumentar a vida útil dessas frente a atrito, desgaste e corrosão em altas temperaturas, fez com que técnicas de tratamentos de superfície ganhassem um papel preponderante, com destaque para os revestimentos protetores. Um dos tratamentos utilizados mais modernos é o duplex, que consiste em nitretação a plasma seguido de deposição de um revestimento duro, como o TiN. Nesse tipo de estrutura, verifica-se um aumento significativo da adesão do revestimento ao substrato de aço. Uma das hipóteses sobre a causa deste efeito é a migração de nitrogênio através das interfaces das estruturas formadas, aumentando a adesão pelo relaxamento das tensões de interface, as quais são originadas em mudanças abruptas da composição, defeitos de rede cristalina e ligações incompletas. Para a avaliação dessa hipótese foram construídas estruturas do tipo TiN/aço nitretado a plasma e TiN/Ti/aço nitretado a plasma. Para investigar a mobilidade das espécies envolvidas, foi utilizado um traçador isotópico para o nitrogênio ( $^{15}\text{N}$ ) e técnicas de perfilometria de alta resolução e análise de superfícies e interfaces. Nos resultados obtidos constatou-se migração de nitrogênio através das interfaces TiN/aço nitretado, TiN/Ti e Ti/aço nitretado, bem como migração de Ti para o aço utilizado. Outras espécies químicas existentes na região nitretada do aço, tais como Fe, Cr e Si, migraram para a superfície do filme de TiN. A presença de uma camada intermediária de Ti entre o revestimento protetor de TiN e o aço nitretado parece ser uma contribuição adicional para o aumento da adesão porque aumenta a migração de átomos através das interfaces, sem aumentar as tensões de interface. Isto é comprovado pelo fato de, durante o processo de deposição, todo Ti da camada intermediária (nanoscópica) ter sido convertido em compostos de nitretos e oxinitretos.

## Abstract

The use of cutting tools in progressively more severe conditions in the metal-mechanics industry and the requirement to increase tool life against friction, wear and high temperature corrosion made of surface treatments an important protection method. One of the most modern treatments is the so-called duplex, that consists of plasma nitriding and deposition of hard coatings, as TiN. In duplex coatings, the adhesion is increased, probably due to the diffusion of nitrogen through the interface of these structures, most probably by decreasing interface stresses originated in abrupt composition changes in this region. To investigate this hypothesis, structures like TiN/Ti/nitrided steel and TiN/nitrided were produced. Samples of high speed steel M2 were plasma nitrided and thin films were deposited by *magnetron sputtering*. An isotopic tracer ( $^{15}\text{N}$ ) was used to observe eventual nitrogen migration. The results revealed effectively nitrogen migration through the TiN/nitrided steel and TiN/Ti/nitrided steel interfaces, as well as migration of Ti to steel. Other chemical species existing in the nitrided region of the steel, such as, Fe, Cr, Si, migrated to the surface of the films,. The presence of an intermediate layer of Ti between the protective coating of TiN and the nitrided steel seems to be an additional contribution to adhesion, because it increases the migration of atoms through the interface, without increasing the interface stress. This is proven by the fact that during the deposition process, all the intermediate layer of Ti has been converted into nitride and oxynitrides.

## Sumário

1	Introdução .....	11
2	Revisão da Literatura .....	14
2.1	Filmes Finos .....	14
2.1.1	Deposição física de vapor (PVD).....	15
2.1.2	<i>Magnetron sputtering</i> .....	15
2.2	Nitretação .....	18
2.2.1	Microestrutura da camada nitretada.....	18
2.2.2	Nitretação a plasma.....	19
2.3	Tratamento duplex.....	21
2.4	Técnicas de caracterização .....	24
2.4.1	Espectrometria de retroespalhamento Rutherford (RBS) .....	24
2.4.2	Espalhamento de íons com energia média (MEIS).....	27
2.4.3	Espalhamento de íons com energia baixa (LEIS) .....	29
2.4.4	Perfil de concentração utilizando reação nuclear ressonante estreita (NRP).....	31
2.4.5	Espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios X (XPS).....	33
2.4.6	Difração de raios X (XRD) .....	37
2.4.7	Reflectometria de raios X (XRR).....	39
3	Métodos e técnicas .....	41
3.1	Preparação das amostras.....	42
3.2	Composição química do aço utilizado.....	43
3.3	Limpeza superficial das amostras.....	43
3.4	Nitretação a plasma .....	43
3.5	Deposição de filmes finos .....	45
3.6	Obtenção de filmes finos de nitreto de titânio.....	46
3.7	Medida da taxa de deposição, espessura e estrutura cristalina.....	47
3.8	Análise da distribuição em profundidade da concentração de nitrogênio e oxigênio .....	47
3.9	Análise da distribuição em profundidade dos átomos de Ti.....	48



3.10 Composição elementar da superfície.....	48
3.11 Análise química dos filmes .....	48
4 Resultados e discussão .....	49
4.1 Medida da espessura e taxa de deposição.....	49
4.2 Estrutura cristalina dos filmes de TiN .....	51
4.3 Análise da distribuição em profundidade da concentração de oxigênio e nitrogênio .....	52
4.4 Análise da distribuição em profundidade dos átomos de Ti.....	55
4.5 Composição elementar da superfície.....	56
4.6 Análise química dos filmes .....	57
5 Conclusão.....	59
Referências.....	63

## Lista de Figuras

Figura 1 – Micrografia da seção transversal de um aço com um filme fino. ....	14
Figura 2 – Crescimento de um filme, adaptado [5]. ....	15
Figura 3 – Processo de <i>magnetron sputtering</i> , adaptado de [5, 23]. ....	17
Figura 4 – Equipamento de deposição de filmes finos. ....	17
Figura 5 – Micrografia de uma peça nitretada. ....	19
Figura 6 – Esquema da nitretadora a plasma. ....	20
Figura 7 – Microdureza de aço carbono nitretado [32]. ....	21
Figura 8 – Ensaio de desgaste realizado em substrato de aço ferramenta [33]. ....	23
Figura 9 – Espectro de retroespalhamento Rutherford esquemático para um filme fino AB sobre um substrato leve C. Adaptado [48]. ....	24
Figura 10 – Esquema de vários processos de perda de energia para retroespalhamento a partir da superfície da amostra e ao longo da amostra. Energia é perdida por transferência de momento entre a partícula do feixe e da amostra e com a partícula incidente atravessa o alvo antes e depois do espalhamento. Adaptado [44]. ....	26
Figura 11 – Espectro de RBS para um filme multicamada. ....	27
Figura 12 – Analisador da técnica de MEIS, adaptado de [50]. ....	28
Figura 13 – Espectro esquemático de MEIS [53]. ....	29
Figura 14 – Geometria de análise de LEIS e do analisador eletrostático de energia. ....	30
Figura 15 – Espectros de He retroespalhado para as técnicas de LEIS e RBS para uma amostra de Si com Ag, Si e O na superfície. ....	31
Figura 16 – Seção de choque diferencial em função da energia de incidência dos prótons, adaptado de [55]. ....	32
Figura 17 – Detecção das reações nucleares (a) na superfície do material, (b) ao longo da amostra e (c) na profundidade da amostra, adaptado [56]. ....	33
Figura 18 – Técnica de XPS: (a) irradiação da amostra pelo feixe e (b) fóton arrancando elétron do nível interno, adaptado [51, 56]. ....	35
Figura 19 – Analisador eletrostático do tipo hemisférico. ....	36
Figura 20 – Espectro de Ti em diferentes estados. ....	36
Figura 21 – Arranjo de um equipamento de difração de raios X, adaptado de [61]. ....	38
Figura 22 – Difratoograma de aço submetido a tratamento duplex. ....	38
Figura 23 – Esquema da técnica de XRR. ....	39
Figura 24 – Espectro típico de XRR. ....	40

Figura 25 – Equipamento de nitretação a plasma do LESTT: (a) camarã e fonte de potência, (b) peças sendo nitretadas com porta amostras pequeno e (c) peças sendo nitretadas com porta amostras grande. ....	44
Figura 26 – Equipamento de deposição de filmes finos do LESTT: (a) equipamento com sistema de controle e fontes de potência, (b) vista superior da câmara e (c) porta amostras durante o processo... 45	45
Figura 27 – Amostra de TiN estequiométrico. ....	46
Figura 28 – Espectros de RBS para filme de TiN depositado sobre (a) silício e (b) carbono.....	49
Figura 29 – Taxa de deposição de (a) TiN e (b) Ti. ....	50
Figura 30 – Espectro de XRR para uma amostra de TiN depositada sobre aço nitretado a plasma. ....	51
Figura 31 – Difratoograma de uma amostra de TiN depositada sobre Si. ....	52
Figura 32 – Gráfico de NRP de O no filme de TiN (a) e simulação da profundidade de O na amostra (b). ....	53
Figura 33 – (a) curvas de excitação da reação nuclear ( $^{15}\text{N}(p,\gamma)^{12}\text{C}$ ) das amostras depositadas com filme de $\text{Ti}^{15}\text{N}$ e (b) curvas simuladas da distribuição em profundidade de nitrogênio com filme de $\text{Ti}^{15}\text{N}$ . ....	54
Figura 34 – (a) curvas de excitação da reação nuclear ( $^{15}\text{N}(p,\gamma)^{12}\text{C}$ ) das amostras nitretadas com $^{15}\text{N}_2$ e (b) curvas simuladas da distribuição em profundidade de nitrogênio com nitretação de $^{15}\text{N}_2$ . ....	54
Figura 35 – (a) curvas de excitação da reação nuclear ( $^{15}\text{N}(p,\gamma)^{12}\text{C}$ ) das amostras de $^{15}\text{N}_2$ implantadas e (b) curvas simuladas da distribuição em profundidade de nitrogênio com $^{15}\text{N}_2$ implantado. ....	55
Figura 36 – Espectros de espalhamento de íons de médias energias (MEIS). ....	56
Figura 37 – Espectros de espalhamento de íons de baixas energias intermediárias (LEIS). ....	57
Figura 38 – Espectros de XPS de N1s para amostra de (a)TiN/Ti/aço nitretado e (b) TiN/aço nitretado. ....	57
Figura 39 – Espectros de XPS de O1s para amostra de (a)TiN/Ti/aço nitretado e (b) TiN/aço nitretado. ....	58
Figura 40 – Espectros de XPS de Ti2p para amostras de (a)TiN/Ti/aço nitretado e (b) TiN/aço nitretado.....	58

## 1 Introdução

Nas últimas décadas houve uma crescente procura da indústria metal-mecânica por materiais mais resistentes ao desgaste mecânico e à corrosão, principalmente por esses necessitarem operar em condições e ambientes cada vez mais agressivos. A utilização de tratamentos superficiais e revestimentos em ferramentas de corte, de estampagem e em moldes de injeção tem sido uma solução viável para atender esta demanda [1-3].

Dentre os diversos métodos utilizados em engenharia de superfícies, destacam-se os revestimentos protetores de filmes finos e a nitretação a plasma. O primeiro consiste em depositar uma camada (filme) de algum material duro, com o objetivo de melhorar as propriedades físicas, químicas, mecânicas e tribológicas. O nitreto de titânio (TiN) é o revestimento mais utilizado atualmente em ferramentas na indústria metal-mecânica, podendo proporcionar um ganho de até oito vezes na vida útil de uma ferramenta de corte [4,5]. Já a nitretação a plasma consiste na implantação de íons de nitrogênio em substratos aquecidos, os quais difundem e são incorporados em solução sólida ou ligados quimicamente com o substrato de aço, levando a mudanças substanciais na dureza e resistência mecânica, entre outras propriedades [6]. Os dois principais mecanismos que governam as melhorias obtidas pela nitretação a plasma são [6]: 1) o nitrogênio alojar-se nos interstícios da rede cristalina, produzindo um travamento das discordâncias e, conseqüentemente, um aumento na dureza do material e 2) as ligações químicas que o nitrogênio realiza com os átomos do substrato formando nitretos estáveis.

Um dos aspectos mais relevantes no estudo de filmes finos para aplicações tribológicas é a adesão destes ao substrato, pois mesmo que o revestimento tenha excelentes propriedades mecânicas e tribológicas, se sua adesão ao substrato for fraca, o resultado final será a falha da

proteção. O fenômeno da adesão é governado pelas primeiras camadas atômicas próximas à interface dos sistemas em contato, sendo no presente caso na interface do substrato metálico com o filme fino depositado. Nesta interface, as misturas interatômicas e as ligações químicas são responsáveis pela adesão, determinando as forças de coesão do sistema.

Diversos procedimentos têm sido utilizados a fim de aumentar a adesão, como a utilização de uma camada intermediária de metal (titânio por exemplo) entre o filme fino (TiN) e o substrato (aço) [7], o bombardeamento iônico durante a deposição e o emprego de aquecimento auxiliar no substrato durante a deposição [8]. Mais recentemente, a utilização de nitretação a plasma seguida de deposição de filmes finos, chamado processo duplex [9-11] tem mostrado um ganho de adesão. A utilização deste último processo tem apresentado melhorias nas propriedades mecânicas e na vida útil de ferramentas de corte [12]. Em diversos estudos, foi constatado que a sustentação de carga e a adesão do revestimento são aumentadas significativamente em relação aos processos individuais [13-15]. Uma das possíveis causas é a formação de uma região de transição composicional gradual na interface [16]. Entretanto, algumas pesquisas [17-19] indicam uma diminuição da adesão no processo duplex, provavelmente devido a formação de nitretos de ferro na superfície da amostra nitretada, chamada zona de compostos [20]. Esta região possui uma dureza bem maior do que a do aço, porém é frágil, quebradiça e inerte, prejudicando a adesão [21].

Neste trabalho é investigada a distribuição das diferentes espécies atômicas e as ligações químicas presente próximo às interfaces de duas estruturas do tipo duplex, ou seja, TiN(*filme fino*)/aço nitretado(*substrato*) e TiN(*filme fino*)/Ti(*filme fino*)/aço nitretado(*substrato*). Com esta investigação, pretende-se contribuir para esclarecer a dependência da adesão de revestimentos protetores a substratos de aço com os diferentes aspectos que foram empiricamente estabelecidos como determinantes da mesma, ou seja:

- a) a natureza abrupta ou gradual das interfaces e a distribuição dos átomos ao redor destas interfaces. Note-se aqui que esses aspectos físico-químicos que ocorrem nas regiões de interface devem necessariamente ser investigados em escala atômica, pois a origem da adesão está em tal escala;
- b) as ligações químicas próximo das interfaces;
- c) a influência de camada intermediária metálica, nesse caso Ti, nos aspectos mencionados em a) e b).

Para realizar a investigação aqui proposta, foram utilizados substratos de aço rápido M2. Primeiramente amostras desse aço foram nitretadas a plasma, seguido de deposição de filmes finos de Ti e TiN por pulverização catódica magnetrônica reativa (*reactive magnetron sputtering*). A migração de nitrogênio tanto para amostras nitretadas quanto para a deposição dos filmes finos foi estudada usando traçador isotópico  $^{15}\text{N}$ . A utilização deste isótopo é interessante para a investigação da migração de nitrogênio do filme fino para o aço nitretado, bem como do aço nitretado para o filme fino, pois através das técnicas analíticas utilizadas neste trabalho é possível distinguir este do  $^{14}\text{N}$ . Foram utilizadas diferentes técnicas de caracterização: a) espectrometria de retroespalhamento Rutherford (RBS) e espalhamento de íons de médias (MEIS) e baixas (LEIS) energias. Essas técnicas fornecem informações sobre as distribuições em profundidade de várias espécies químicas; b) espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios X (XPS), que fornece informações a respeito das ligações químicas presentes no filme, na interface entre o substrato e o filme fino e no substrato, c) reação nuclear ressonante e não-ressonante (NRP) para analisar a distribuição em profundidade de nitrogênio e a quantidade de nitrogênio no filme de TiN.

## 2 Revisão da Literatura

### 2.1 Filmes Finos

Filmes finos vêm sendo utilizados nas mais diversas áreas, como eletrônica, decoração, óptica, sensores, mecânica, entre outras [22]. Uma das áreas mais privilegiadas com o uso destes revestimentos é a da indústria metal-mecânica, pois revestimentos como filmes finos melhoram as propriedades físicas, químicas e mecânicas das ferramentas, com o desejável aumento da velocidade de operação e da vida útil destas. Na Figura 1 é mostrada uma imagem da seção transversal de um aço no qual foi depositado o filme fino que está representado pela região acima do substrato.

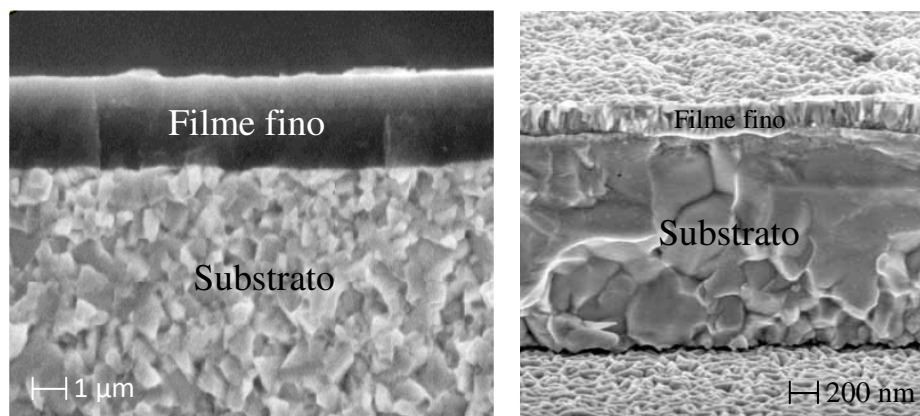


Figura 1 – Micrografia da seção transversal de um aço com um filme fino.

Filme fino pode ser definido como uma fina camada de um material disposto sobre um substrato, sendo a espessura deste revestimento muito menor que a da peça onde está disposta, geralmente variando de alguns nanômetros até micrometros em aplicações industriais [23].

Existem inúmeras técnicas de deposição de filmes finos atualmente, cada uma com suas propriedades particulares, agrupadas em função de características semelhantes que estas apresentam, como por exemplo, técnicas que utilizam a deposição física de vapor (PVD).

### 2.1.1 Deposição física de vapor (PVD)

Este conjunto de técnicas utiliza câmaras de alto vácuo, onde são removidos átomos ou moléculas de uma fonte sólida e transportados até o substrato. Neste processo a formação do filme fino é dada pela nucleação, coalescência e formação de um filme fino contínuo, como representado na Figura 2.

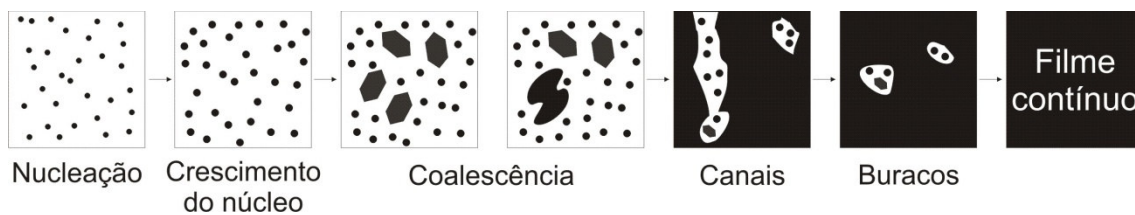


Figura 2 – Crescimento de um filme, adaptado [5].

Este processo de formação de qualquer filme fino é iniciado por pequenos aglomerados (*clusters*) que são nucleados diretamente na superfície do substrato. Estes *clusters* então crescem em ilhas que coalescem para a formação de um filme contínuo [24]. Os canais e buracos são provenientes do crescimento das ilhas formadas.

Estas técnicas são sempre realizadas em câmaras de vácuo com pressões baixas de gases. A utilização de vácuo é essencial por dois motivos: (a) aumentar o livre caminho médio das moléculas e átomos, permitindo que a maioria dos átomos que saem do material fonte possam ser depositados na superfície do substrato e (b) limpeza do sistema, que se traduz principalmente na redução da pressão parcial de oxigênio e CO<sub>2</sub> dentro da câmara.

### 2.1.2 Magnetron sputtering

Dentre diversas técnicas de PVD, destaca-se o processo de pulverização catódica magnetrônica (*magnetron sputtering*) que consiste em remover material da superfície de um



sólido através do impacto de partículas energéticas, mediante um processo de transferência de momento [23].

Este processo é feito por íons, geralmente de argônio ou mistura do tipo Ar + Ne, Ar/CH<sub>4</sub> e outros. Ar é inerte quimicamente e possui uma massa atômica suficientemente grande para promover uma transferência de momento significativa para arrancar átomos dos materiais do alvo. Estes átomos são ionizados no plasma, representado pela região azul, acelerados em direção ao alvo e bombardeiam o mesmo devido a aplicação de uma tensão negativa no alvo ejetando o material do mesmo até o substrato, como está representado esquematicamente na Figura 3.

O plasma mencionado acima consiste em um gás ionizado com baixa pressão, eletricamente neutro, ou seja, com um número igual de íons positivos e elétrons. A utilização de pressões baixas de gases é necessária para que a potência não seja muito elevada, na ordem de centenas de watts. Já com pressões muito elevadas o livre caminho médio será muito baixo, fazendo com que os átomos depositados não cheguem ao substrato. A função do plasma é fornecer íons para a posterior colisão destes com o material a ser removido. Com a utilização de processos assistidos por plasma há um aumento significativo da eficiência de deposição e a possibilidade de tratamentos dos componentes de engenharia [25].

Na Figura 3 são mostrados os ímãs, os quais exercem um importante papel fazendo com que o campo magnético gerado promova um aumento na trajetória dos elétrons, tendo então maior probabilidade de promover uma colisão com os átomos de argônio, ionizando estes e tornando o processo auto-sustentável, representado pelas linhas pretas nesta figura. O filme é formado átomo por átomo, constituindo um filme contínuo, com isso é possível obter espessuras extremamente finas, na ordem de nanômetros, bem como é possível depositar filmes tanto com altas quanto com baixas taxas de deposição, apenas variando a potência

aplicada no alvo. Este processo também é reproduzível, ou seja, mantendo os parâmetros de processo idênticos conseguem-se filmes idênticos, e para a maioria dos filmes depositados a taxa de deposição é linear com o tempo.

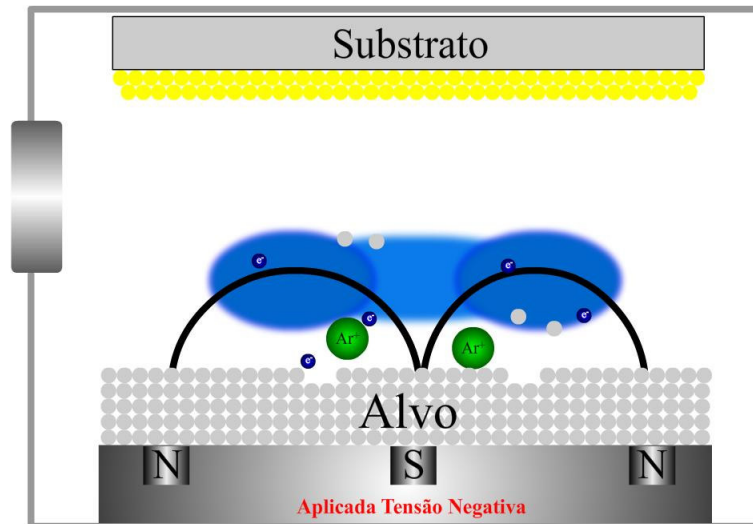


Figura 3 – Processo de *magnetron sputtering*, adaptado de [5, 23].

Na Figura 4 é mostrado o esquema de um equipamento de *magnetron sputtering*, na qual mostra os principais acessórios necessários para a utilização desta técnica.

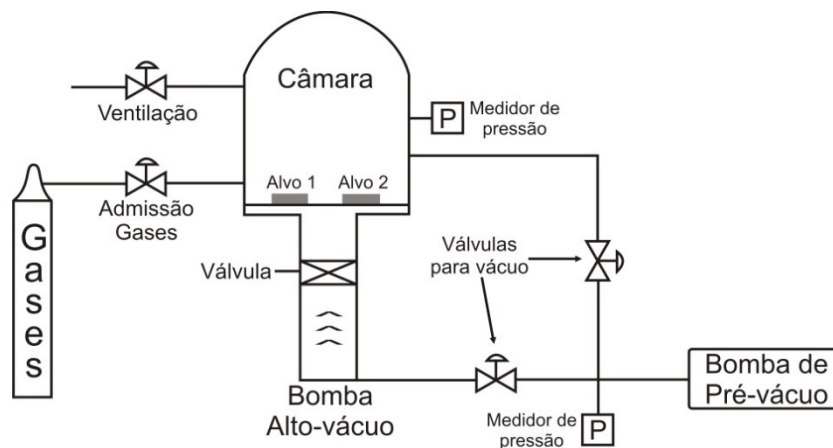


Figura 4 – Equipamento de deposição de filmes finos.

Por este processo é possível depositar uma gama muito grande de materiais, sendo a deposição de metais, cerâmicas, ligas e até polímeros possíveis pela referida técnica [3, 23,

26, 27]. Quando o plasma que produz a pulverização catódica contém espécies reativas, tais como  $N_2$  e  $O_2$ , ocorre reação química e o produto desta reação é depositado sobre a superfície do substrato como um filme de compostos, tais como TiN,  $TiO_2$  entre outros, esta técnica é denominada *sputtering* reativo.

## 2.2 Nitretação

Outro tratamento superficial largamente utilizado na indústria é a nitretação, a qual é um processo termoquímico de endurecimento da superfície, que consiste na introdução de nitrogênio em uma região superficial da peça. Uma micrografia da seção transversal de um aço nitretado é mostrada na Figura 5. Na mesma pode ser visto a zona de difusão (parte escura) e o cone branco indica a concentração de nitrogênio que diminui da superfície para dentro da amostra, bem como a dureza. Na superfície desta figura há uma região branca, chamada zona de compostos ou “camada branca” que é constituída de nitretos de ferro e possui uma elevada dureza, mas é frágil, quebradiça e inerte quimicamente. Esta camada branca comumente é evitada ou removida em aplicações industriais, mas em algumas aplicações que envolvem desgaste e corrosão, ela é utilizada devido a sua elevada dureza.

### 2.2.1 Microestrutura da camada nitretada

Existem duas regiões distintas que podem ocorrer na nitretação de aços, uma é denominada camada branca, por possuir aparência clara quando atacada quimicamente para metalografia e a outra denominada zona de difusão. A primeira é caracterizada pela mistura de duas fases,  $\epsilon$  ( $Fe_{2-3}N$ ) e  $\gamma'$  ( $Fe_4N$ ). A fase  $\epsilon$  apresenta elevada dureza frente as outras fases e

por isso é frágil e quebradiça, sendo evitada em muitas aplicações. Já a segunda é constituída pela difusão de nitrogênio que ficará intersticial ao longo do material, em solução sólida [28, 29]. Tanto na superfície quanto na zona de difusão o nitrogênio forma ligações com o ferro [6], assim como com outros elementos metálicos que compõem o aço.

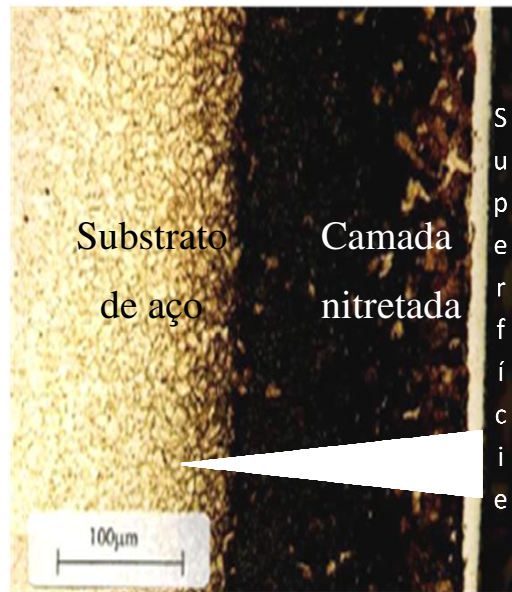


Figura 5 – Micrografia de uma peça nitretada.

### 2.2.2 Nitretação a plasma

A nitretação a plasma é um dos tipos mais eficientes processos de nitretação, o qual é, atualmente, amplamente utilizado na indústria. Na Figura 6 é mostrado um esquema de um equipamento de nitretação a plasma convencional.

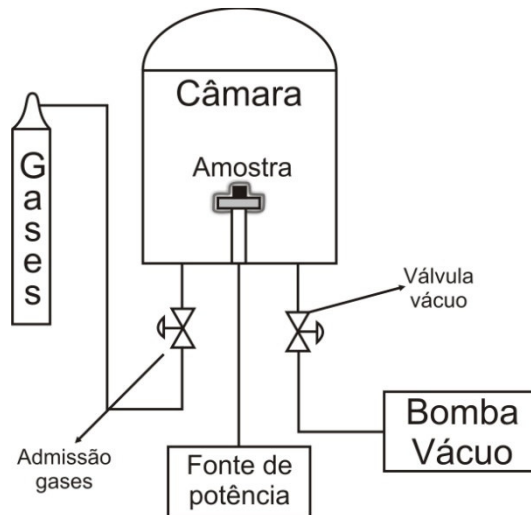


Figura 6 – Esquema da nitretadora a plasma.

Este processo de nitretação consiste na incorporação de nitrogênio na superfície do material e posterior difusão do mesmo na peça. O plasma formado ao redor da amostra, o qual ioniza as moléculas de nitrogênio, forma íons  $N_2^+$  e  $N^+$ . Devido a diferença de potencial, tipicamente entre 500 e 2000 V estabelecida entre a amostra (-) e a câmara (+), há aceleração dos íons os quais são acelerados para a superfície da amostra. Com isso, os íons de nitrogênio são implantados no material que é nitretado e sua migração é auxiliada pela temperatura do substrato, em geral entre 300 e 500 °C para materiais metálicos.

A nitretação a plasma permite o endurecimento superficial em temperaturas tipicamente inferiores a 500 °C, sendo que metais podem ser nitretados a temperaturas muito mais baixas do que as necessárias em outros métodos de nitretação [30]. Com uma temperatura de processo mais baixa é possível tratar uma grande diversidade de materiais, sem perder propriedades que são alteradas pela temperatura, além de um significativo ganho de dureza [31]. Outra característica da nitretação a plasma é a possibilidade de nitretar substratos de aço sem camada branca, pela utilização de misturas de  $H_2/N_2$  com pouca quantidade de nitrogênio.

Neste tipo de nitretação há diversas vantagens em relação a processos convencionais, tais como: a) baixa temperatura de tratamento, b) controle da camada nitretada, c) uniformidade na espessura da camada, entre outras [6]. Esse tipo de nitretação promove um grande ganho na dureza superficial como é demonstrado em diversos trabalhos. Na Figura 7 é mostrado alguns resultados da microdureza de aço carbono nitretado a plasma em diferentes temperaturas [32]. Nessa figura é demonstrada que a nitretação a plasma possibilita nitretatar um aço a temperaturas abaixo da temperatura de tratamento térmico, fazendo com que o substrato não perca a dureza de núcleo.

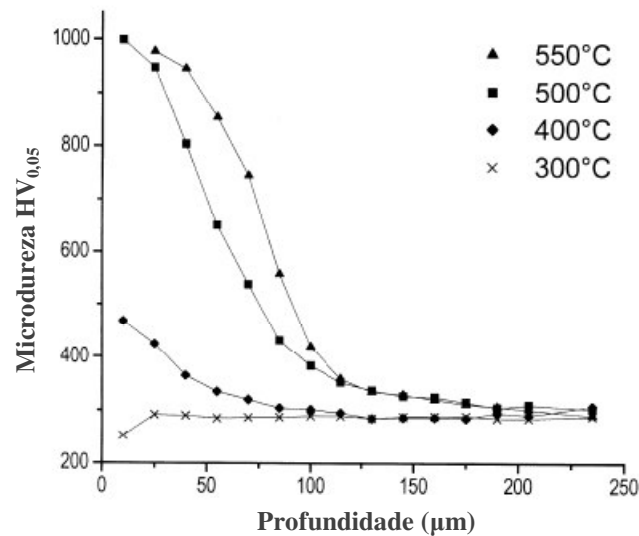


Figura 7 – Microdureza de aço carbono nitretado [32].

### 2.3 Tratamento duplex

Em aplicações onde as propriedades obtidas pela deposição de filmes finos ou nitretação a plasma não são suficientes, por exemplo, moldes de injeção de alumínio, tem sido utilizado tratamento duplex que é a aplicação de dois tratamentos superficiais [33, 34]. Neste tipo de

tratamento pode se obter propriedades tanto de um tratamento quanto do outro, ou até a soma das duas.

O tratamento duplex consiste em nitretação a plasma e deposição de filme fino sobre a peça nitretada. Em um caso específico, o substrato é nitretado a plasma e revestido com um filme fino de TiN. Em complemento, como é muito usual atualmente em aplicações industriais, é depositada uma camada intermediária de Ti entre o filme e o metal tratado para melhorar a adesão. Este filme de Ti desempenha um importante papel na adesão do substrato ao TiN [7]. O aumento na adesão devido à camada intermediária é atribuído a combinação de dois fatores [35]: i) a ligação química do Ti com o substrato evitando a formação de óxidos na superfície e também há a formação TiC que dificulta a propagação de trincas interfaciais [36] e ii) a camada de Ti transformada em TiC após o revestimento, por ser de elevada dureza, aumenta os limites de escoamento e resistência, em relação ao substrato, sendo assim as tensões de cisalhamento através da interface e como consequência dificulta a propagação de trincas [37]. Diversos estudos sobre este tratamento foram realizados e as principais propriedades que são melhoradas em relação aos tratamentos individuais são a sustentação de carga, resistência ao desgaste e aumento de adesão [10, 11, 33, 34].

Na Figura 8 são mostrados os resultados de ensaio de desgaste realizado em amostras de aço ferramenta submetidas a diferentes tratamentos: nitretação a plasma, filme de TiN e duplex. É claramente demonstrado que as amostras submetidas ao tratamento duplex possuem maior resistência ao desgaste que em relação aos outros tratamentos [33].

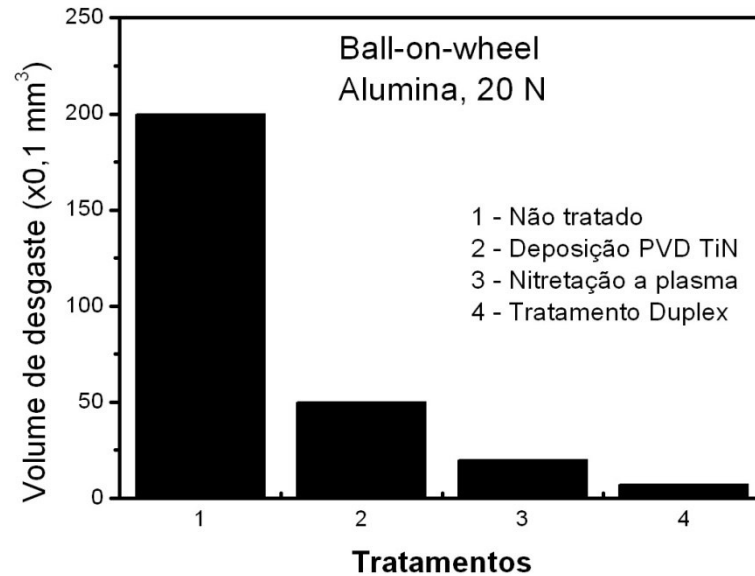


Figura 8 – Ensaio de desgaste realizado em substrato de aço ferramenta [33].

Outra propriedade que o tratamento duplex melhora é a proteção contra corrosão. Na literatura é encontrada referência a diminuição da corrosão em diversos substratos. Este processo demonstra viabilidade pela diminuição da porosidade que atua como barreira do processo de corrosão e passivação do material [38, 39].

Freqüentemente esse tratamento é utilizado para aumentar a vida útil e a velocidade de avanço de diversas ferramentas como brocas, fresas, moldes de injeção de alumínio, entre muitas outras aplicações. Na literatura são encontrados diversos exemplos e aplicações com sucesso do referido tratamento [2, 40-43]. Esses processos formam um material compósito que acarreta um aumento dimensional pela deposição do filme, contrário ao processo de nitretação em que não há aumento dimensional significativo, pois a camada nitretada está localizada da superfície ao centro da peça.



## 2.4 Técnicas de caracterização

Diversas técnicas para caracterização de filmes finos estão disponíveis na literatura [44, 45]. Nesta seção é mostrado de forma sucinta os fundamentos e o princípio de funcionamento das técnicas utilizadas para a caracterização das amostras do presente trabalho.

### 2.4.1 Espectrometria de retroespalhamento Rutherford (RBS)

A técnica consiste em incidir um feixe monoenergético de íons de alta energia, geralmente  $\text{He}^+$  com energia entre 1 e 3 MeV, e detectar a energia das partículas retroespalhadas. A composição elementar do material analisado é obtida a partir do espectro em energia das partículas retroespalhadas detectadas, bem como a quantidade de átomos presentes [44, 46, 47], da qual pode ser extraída a espessura do filme, diante o conhecimento de sua densidade nominal. Na Figura 9 é mostrado um esquema do espectro de RBS de um filme de composição genérica AB depositado em um substrato C, leve e de espessura infinita.

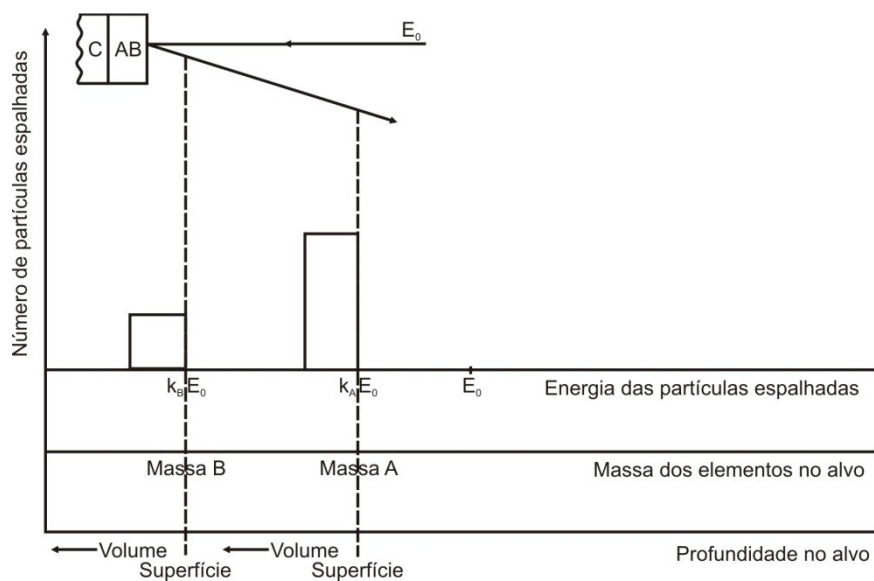


Figura 9 – Espectro de retroespalhamento Rutherford esquemático para um filme fino AB sobre um substrato leve C. Adaptado [48].

Uma grandeza importante em RBS é o fator cinemático (K), o qual é responsável pela análise elementar qualitativa. Esta grandeza depende da energia após o espalhamento (E) e da energia inicial ( $E_0$ ):

$$K = \frac{E}{E_0}$$

A energia de partículas retroespalhadas a um dado ângulo depende de dois processos: a perda de energia da partícula devido a transferência de momentum para o átomo alvo durante o evento de retroespalhamento (descrito por K) e a perda de energia pela partícula durante a passagem através da amostra sólida (ambos antes e depois do espalhamento). A Figura 10 mostra os eventos do retroespalhamento que ocorrem na superfície da amostra e em uma profundidade d na amostra. Para o espalhamento na superfície da amostra a perda de energia só é dada pela transferência de momento para o átomo do alvo.

A expressão do fator K em função dos diversos parâmetros envolvidos na colisão é:

$$K = \left[ \frac{M_1 \cos\theta + (M_2^2 - M_1^2 \sin^2\theta)^{1/2}}{M_1 + M_2} \right]^2$$

Onde:

$M_1$  – Massa atômica da partícula incidente;

$M_2$  – Massa atômica da partícula do alvo;

$\theta$  – Ângulo da trajetória da partícula antes e depois do espalhamento.

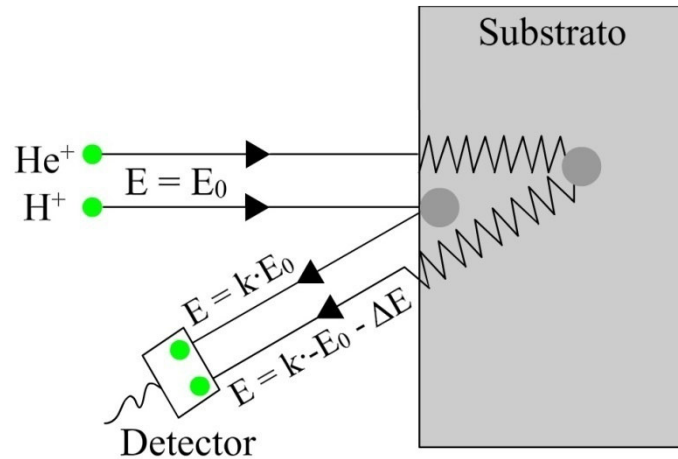


Figura 10 – Esquema de vários processos de perda de energia para retroespalhamento a partir da superfície da amostra e ao longo da amostra. Energia é perdida por transferência de momento entre a partícula do feixe e da amostra e com a partícula incidente atravessa o alvo antes e depois do espalhamento. Adaptado [44].

Quantificação do espectro na RBS, embora possa ser feito absolutamente, geralmente é realizada pela comparação das áreas dos picos de um padrão e da amostra que está sendo medida. Usualmente, utiliza-se um padrão de bismuto (Bi) implantado em silício, com uma quantidade conhecida de átomos de Bi. Com a quantidade de átomos por centímetro quadrado e com a densidade do material que está sendo analisando, consegue-se estimar a espessura do filme fino depositado [46]. A quantidade de átomos do material que se deseja conhecer é dada, então pela equação:

$$Q_A = Q_{Bi} \cdot \frac{A_A}{N_A} \cdot \frac{N_{Bi}}{A_{Bi}} \cdot \frac{Z_{Bi}^2}{Z_A^2}$$

Onde:

Q – Quantidade de átomos·cm<sup>-2</sup> do elemento;

A – Área em baixo do sinal correspondente no espectro medido;

N – Número total de íons incidentes;

Z – Número atômico.

Um espectro típico de RBS é mostrado na Figura 11, na qual foi depositada uma multicamada TiN/C em substrato de Si. Nesta figura são mostrados os picos característicos dos elementos presentes na amostra. Pode ser visto que estes elementos aparecem no espectro da seguinte maneira: maior massa atômica estão em energias mais elevadas e com menor massa em energias menos elevadas. Também pode ser visto as camadas que constituem o filme na qual estão espaçadas em uma mesma região e a partir deste espectro é possível calcular a espessura do filme todo e até mesmo de cada camada. Os picos espaçados são devidos a perda de energia que o íon sofre ao penetrar na matéria, com isso detectando claramente as multicamadas depositadas [49].

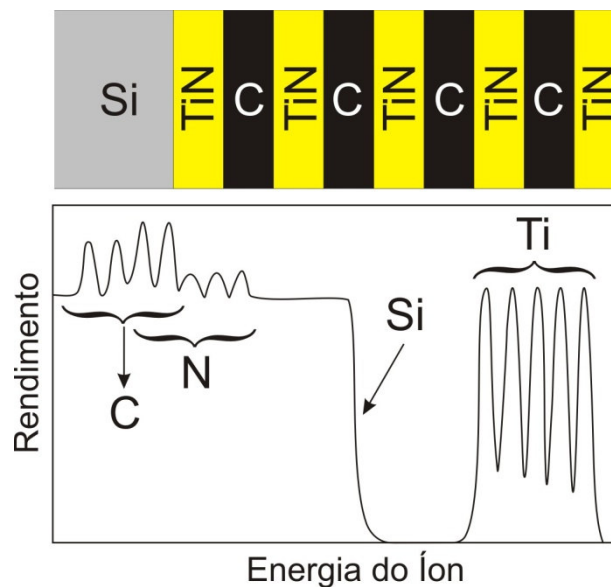


Figura 11 – Espectro de RBS para um filme multicamada.

#### 2.4.2 Espalhamento de íons com energia média (MEIS)

Esta técnica começou sendo desenvolvida como uma especialização da RBS, desenvolvida pelo grupo FOM de Amsterdam. MEIS combina a técnica de RBS com uma elevada resolução em energia, muito maior do que aquela usual em RBS. A resolução em

energia obtida pode ser de até 0,3 nm, enquanto em RBS dificilmente abrange resolução menor que 10 nm. Este ganho na profundidade máxima é dado pela troca de detector em relação a RBS que nesta é um detector de estado sólido, já no MEIS é um analisador toroidal eletrostático mostrado na Figura 12 [50].

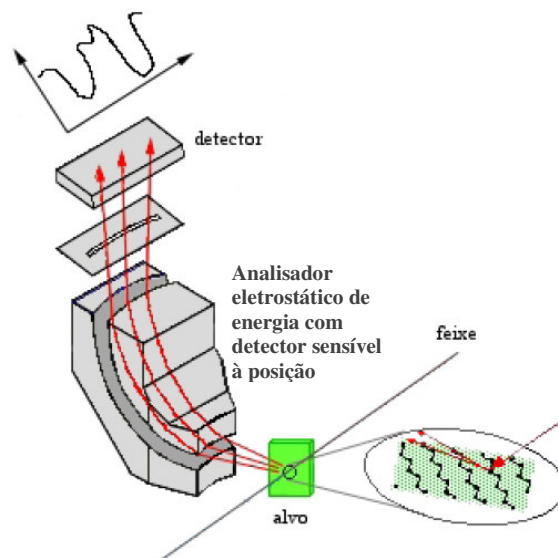


Figura 12 – Analisador da técnica de MEIS, adaptado de [50].

A instrumentação é semelhante a técnica de RBS, sendo necessário um acelerador de íon, uma câmara de ultra-alto vácuo (UHV) com goniômetro e um analisador eletrostático de energia com detector sensível à posição como o descrito anteriormente. Esta técnica permite a caracterização quantitativa com alta resolução em profundidade [51]. Na técnica em questão, um feixe monoenergético de íons tipicamente de  $H^+$  com uma energia na ordem de 100 keV é incidido na amostra e as partículas espalhadas são detectadas e analisadas. Esse espectro em energia detectado também contém informações sobre a profundidade dos átomos do alvo, pelo fato de que um íon incidente perde energia pelas colisões inelásticas com os elétrons do alvo, tanto na entrada do mesmo quanto na saída das colisões. Devido a esta elevada resolução em energia em relação a outras técnicas é possível detectar diferença isotópica dos elementos [52].

A Figura 13 mostra um espectro característico de MEIS, de um filme de  $\text{SiO}_2$  com 5 nm de espessura, sobre Si. No qual pode ser visto os elementos químicos separados, bem como os isótopos de alguns elementos. A análise dos elementos químicos presentes nesta técnica é de forma análoga a técnica de [53].

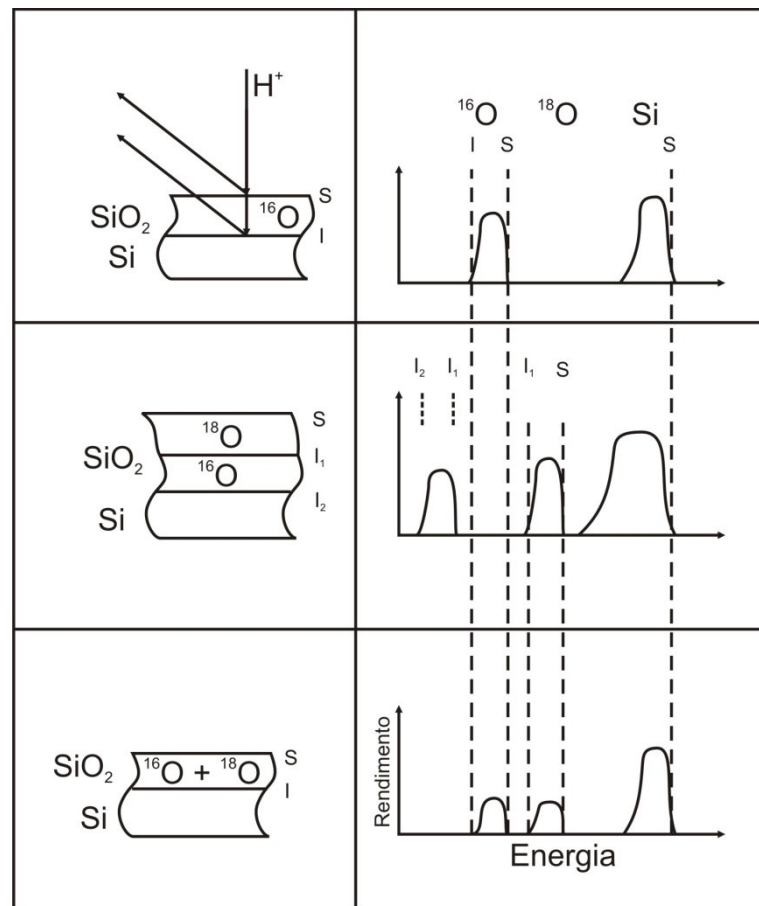


Figura 13 – Espectro esquemático de MEIS [53].

### 2.4.3 Espalhamento de íons com energia baixa (LEIS)

A técnica de LEIS, assim como RBS e MEIS, é dada pela incidência de íons na amostra e então medida a energia destes retroespalhados. Nesta técnica são, geralmente, utilizados íons de He a uma energia entre 100 eV e 2 keV, na qual interagem com a matéria da amostra e a energia final destes íons retroespalhados é detectada e medida por um analisador

eletrostático hemisférico, mostrado na Figura 14. Nesta técnica somente a primeira camada atômica é analisada, pois íons aí espalhados não sofrerem neutralização, enquanto os íons que chegam na segunda monocamada e suas posteriores são neutralizadas e, portanto, não são analisadas em energia.

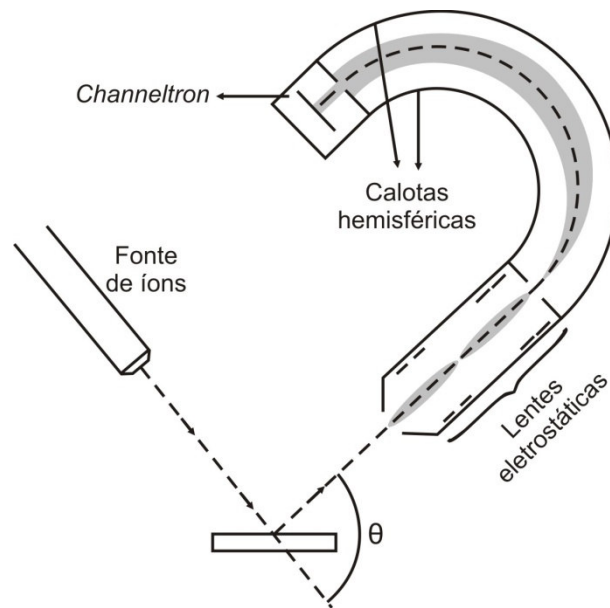


Figura 14 – Geometria de análise de LEIS e do analisador eletrostático de energia.

Este analisador eletrostático utilizado seleciona os íons que não neutralizaram e são analisados em energia e detectados, assim contribuindo para o espectro. Esse é um dos principais motivos pelo qual os picos do espectro são separados, diferenciando do RBS no qual os picos formam patamares e se sobrepõem devido aos elementos químicos estarem distribuídos em profundidade na amostra. Na Figura 15 mostra gráficos esquemáticos de LEIS e RBS comparando ambas as técnicas.

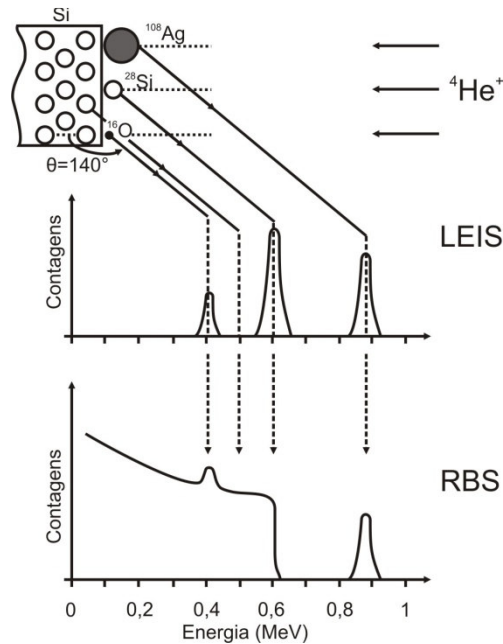


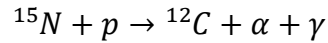
Figura 15 – Espectros de He retroespalhado para as técnicas de LEIS e RBS para uma amostra de Si com Ag, Si e O na superfície.

#### 2.4.4 Perfil de concentração utilizando reação nuclear ressonante estreita (NRP)

Esta técnica permite determinar quantitativamente o perfil de concentração de elementos leves, ou seja, a determinação da concentração em função da profundidade. A diferença em relação a outras técnicas, por exemplo, RBS e MEIS, é a seletividade em elementos atômicos. Para determinar o perfil de concentração de elementos leves com nitrogênio, oxigênio, alumínio e silício em amostras são utilizados parâmetros de análise específicos para a detecção de um isótopo do elemento desejado [54].

Um feixe de íons, geralmente  $H^+$ , com energia de algumas centenas de keV até alguns MeV é produzido em um acelerador e bombardeia a amostra. Reações nucleares com núcleos de baixo número atômico são induzidas por este feixe. Os produtos desta reação, tipicamente prótons, deutério, partículas  $\alpha$  e raios  $\gamma$ , são detectadas, produzindo um espectro de contagens de partículas versus energia [44]. Um exemplo das reações é:





Como o objetivo desta análise é a determinação do perfil concentração de elementos leves, um feixe de prótons com energia de incidência correspondente a uma ressonância estreita, intensa e isolada da curva de seção de choque da reação nuclear (Figura 16) é utilizado. Na Figura 16 é mostrada a vantagem da utilização da energia de ressonância para a reação  $^{18}\text{O}(p,\alpha_0)^{15}\text{N}$  em 151 keV. Utiliza-se esta energia por: i) ser isolada, ou seja, não há ressonância perto desta região, ii) intensa, possui uma seção de choque diferencial, ao redor de 5 ordens de grandeza maior do que próxima à ressonância, iii) ter uma largura a meia altura menor possível, no qual determina a sua resolução em profundidade.

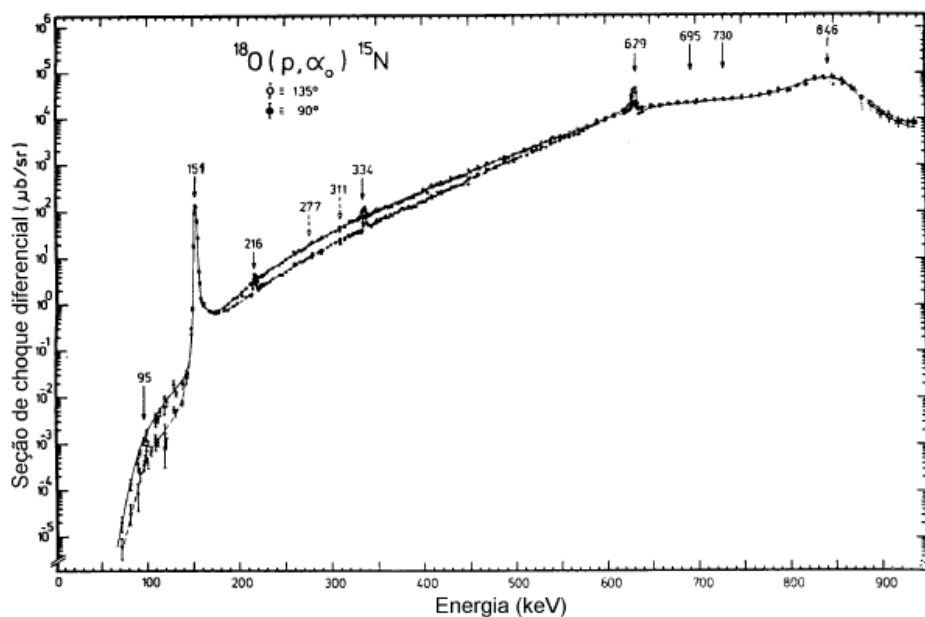


Figura 16 – Seção de choque diferencial em função da energia de incidência dos prótons, adaptado de [55].

Para a obtenção do perfil de concentração, a incidência do feixe de íons na energia de ressonância fará com que reações nucleares aconteçam, e a probabilidade destas reações ocorrerem é significativa somente na superfície da amostra, pelo fato de perderem energia pelas interações com o material. Então esse resultado das reações é detectado e com isso gerado um espectro, mostrado na Figura 17(a). A seguir a energia do feixe é aumentada para

que a reação ocorra não mais na superfície e sim ao longo da amostra que será detectada gerando novamente um espectro, mostrado na Figura 17(b). O alargamento do pico é devido ao aumento na dispersão dos íons conforme eles entram do alvo [56].

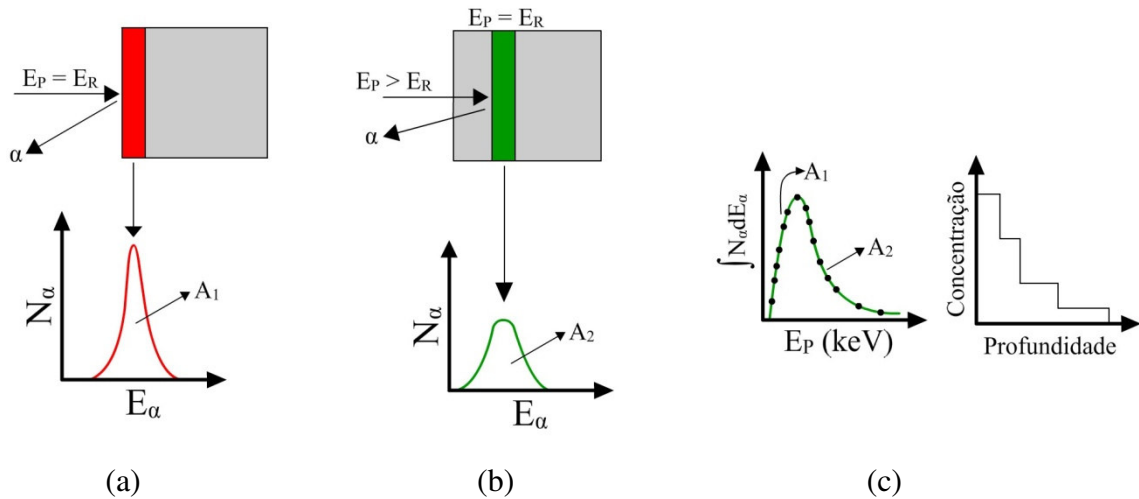


Figura 17 – Detecção das reações nucleares (a) na superfície do material, (b) ao longo da amostra e (c) na profundidade da amostra, adaptado [56].

Em ambos os espectros citados (Figura 17(a) e (b)) é calculada a área abaixo da curva que é proporcional à quantidade total de átomos presentes na fatia analisada. Fazendo esse processo de passo em passo pode-se mapear a distribuição do elemento em função da profundidade da amostra conforme mostrado na Figura 17(c).

#### 2.4.5 Espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios X (XPS)

XPS é uma técnica de fotoemissão, largamente utilizada para examinar o estado químico de espécies próxima a superfícies sólidas e a distribuição de composição química em função da profundidade [57]. Esta técnica envolve a ionização dos átomos pelo efeito fotoelétrico, que é a emissão de elétrons por um material, quando exposto a uma radiação

eletromagnética. Ele pode ser observado quando a luz incide numa placa de metal, arrancando elétrons dessa placa [58].

O mecanismo de emissão consiste em:

1º) absorção de raios X e promoção de um elétron do seu estado fundamental até o estado final acima do nível de Fermi;

2º) transporte do elétron para a superfície;

3º) escape do elétron para a câmara de vácuo, com energia cinética dada pela equação:

$$E_k = h\nu - E_b - W$$

ou

$$E_b = h\nu - E_k - W$$

Onde:

$E_b$  – energia de ligação do elétron no sólido;

$h\nu$  – energia do fóton incidente;

$E_k$  – energia cinética do elétron

$W$  – função trabalho do espectrômetro.

A determinação da energia de ligação traz informação sobre o estado químico do elemento. Na Tabela I é mostrada a variação da energia de ligação para as diferentes ligações químicas do elemento Ti.

Tabela I – Energia de ligação para diferentes ligações do Ti

Ligação	Energia de ligação (eV)
TiO <sub>2</sub>	458,6
TiO	455,1
Ti-Ti	454,0
TiN	455,2

Na Figura 18 pode ser visto um esquema da técnica de XPS.

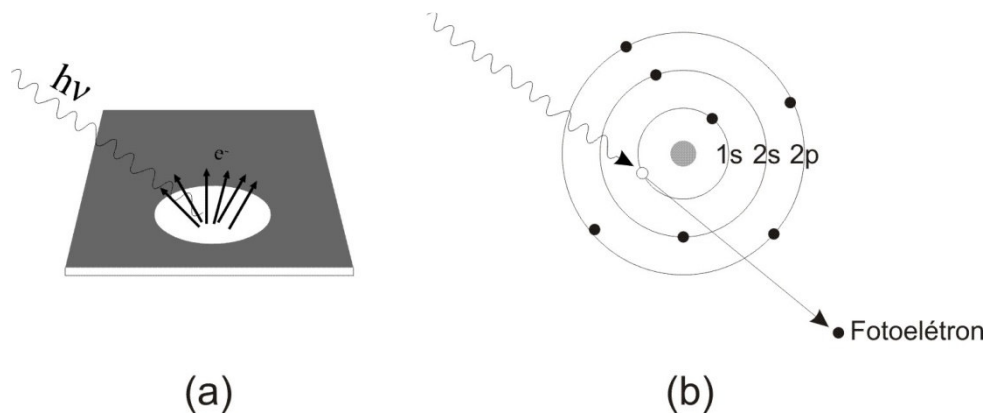


Figura 18 – Técnica de XPS: (a) irradiação da amostra pelo feixe e (b) fóton arrancando elétron do nível interno, adaptado [51, 56].

Após o elétron ser ejetado da superfície do material, ele chega ao analisador e é contado quantos elétrons com a mesma energia está sendo medido. Então o gráfico de contagens versus energia é obtido [59]. O analisador utilizado nesta técnica é o hemisférico que consiste em duas cascas hemisféricas concêntricas. Aplicando uma diferença de potencial entre elas permite-se a passagem de fotoelétrons com determinada energia os quais serão detectados no final da calota. Na Figura 19 é mostrado um desenho do analisador utilizado na técnica de XPS.

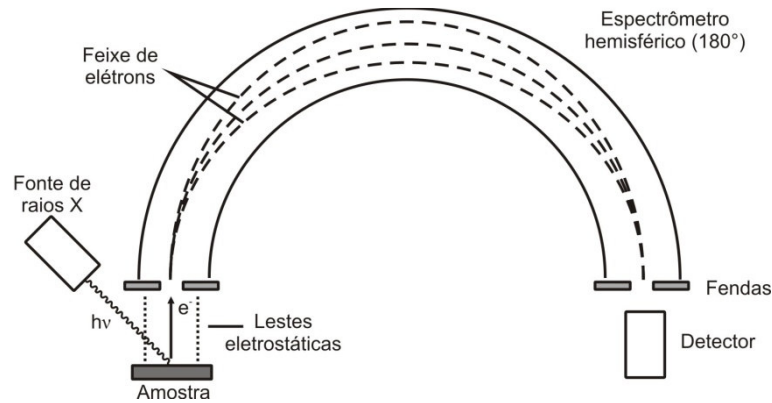


Figura 19 – Analisador eletrostático do tipo hemisférico.

Na Figura 20 é mostrado um espectro típico de XPS para o Ti, na qual pode ser visto os dois picos característicos ( $2p_{3/2}$  e  $2p_{1/2}$ ) deste elemento, devidos às interações spin-órbita. O deslocamento dos picos do espectro nessa figura é devido ao estado oxidado do Ti, ou seja, na parte de cima há Ti metálico e na parte de baixo o Ti está oxidado. Portanto há um deslocamento dos picos no espectro por causa da diferença na energia de ligação dos dois diferentes estados químicos presentes.

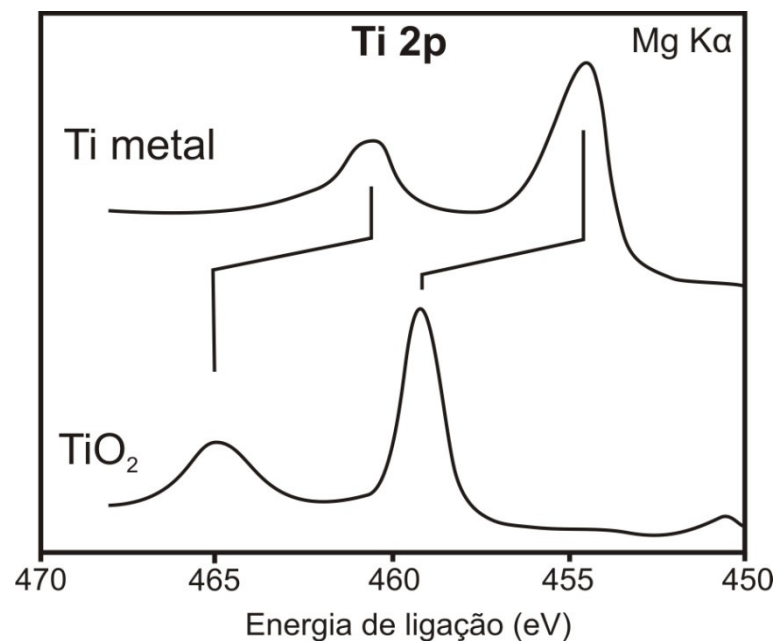


Figura 20 – Espectro de Ti em diferentes estados.

Esta técnica permite [51]:

- a) Identificar todos os elementos químicos, exceto H e He, presentes em uma amostra em concentrações superiores a 0,1% atômico;
- b) Obter informação sobre o ambiente químico de cada elemento próximo (10 nm) à superfície, ou seja, estado de oxidação, a quem ele está ligado;
- c) Determinar a distribuição em profundidade da composição química próxima à superfície.

#### **2.4.6 Difração de raios X (XRD)**

Esta técnica é utilizada em larga escala em ciência dos materiais, pela sua grande versatilidade e precisão. Com ela pode-se identificar as fases cristalinas presentes nos materiais, bem como medir diversas propriedades estruturais, como tamanho de grão, tensões, etc. Em filmes finos e multicamadas pode-se calcular a espessura dos mesmos por modificações no arranjo experimental [60].

A Figura 21 mostra o arranjo de um equipamento de XRD, onde pode ser visto o feixe de raios X incidindo na amostra, então o feixe difratado com ângulo de  $2\theta$  é detectado. Esta configuração de equipamento é comumente chamada de  $\theta/2\theta$ .

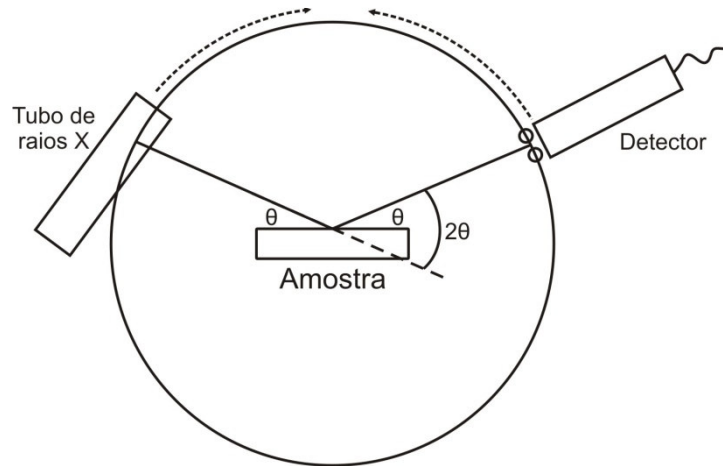


Figura 21 – Arranjo de um equipamento de difração de raios X, adaptado de [61].

A técnica de XRD para materiais cristalinos é baseada na difração dos raios X. Para a identificação do composto analisado há padrões de espectros que são comparados com a amostra analisada. Listas extensas de padrões são encontradas para determinado fim [62].

Na Figura 22 é mostrado um difratograma de um aço submetido ao tratamento duplex. Nota-se neste difratograma as diferentes orientações cristalinas, tanto do TiN depositado quanto da camada nitretada, bem como o pico relacionado ao aço utilizado.

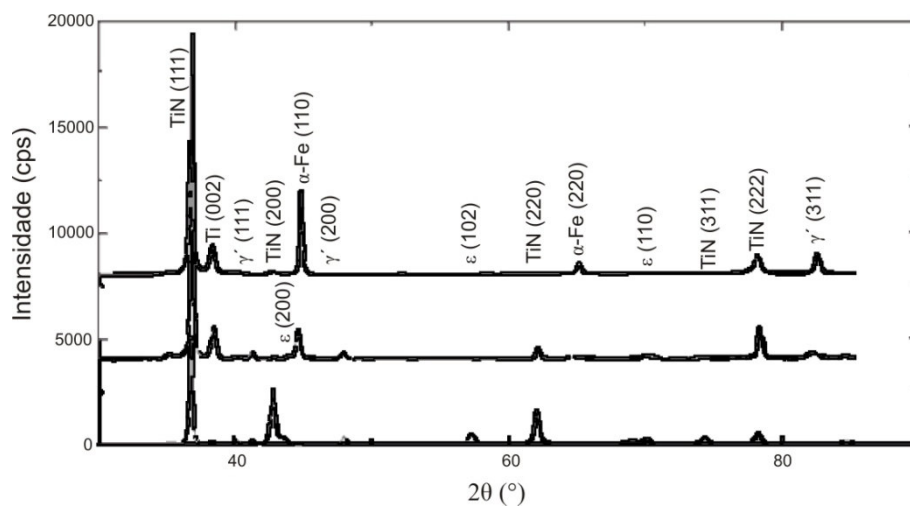


Figura 22 – Difratograma de aço submetido a tratamento duplex.

### 2.4.7 Reflectometria de raios X (XRR)

É uma técnica não destrutiva que fornece informações sobre espessura, homogeneidade, rugosidade e densidade de filmes finos com monocamada ou multicamadas em substratos planos. Esta técnica pode ser aplicada para o estudo de superfícies e interfaces de filmes finos em resolução atômica, sem ser necessário utilizar materiais cristalinos [63].

A técnica de XRR é baseada no espalhamento coplanar de radiação (raios X) em torno do ponto a rede recíproca (000). A configuração experimental para uma análise típica de XRR está mostrada na Figura 23.

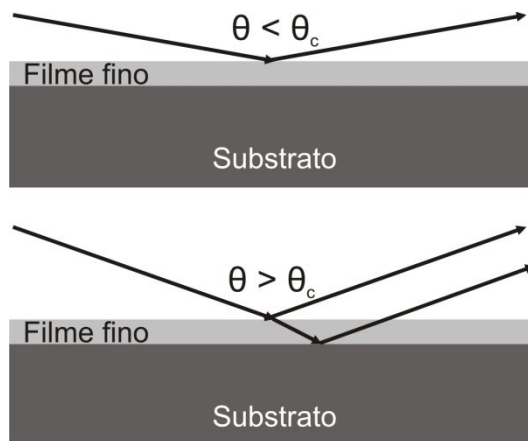


Figura 23 – Esquema da técnica de XRR.

Um espectro típico de uma análise de XRR está mostrado na Figura 24, no qual são vistos a interferência dos raios X refletidos para diferentes interfaces, camadas e multicamadas em substratos planos, oscilações ocorrem (franjas de Kiessig) ou efeitos de difração na intensidade de raios X que depende do ângulo de incidência. A amplitude das franjas depende da rugosidade da superfície e interface e da densidade eletrônica relativa dos materiais [63].



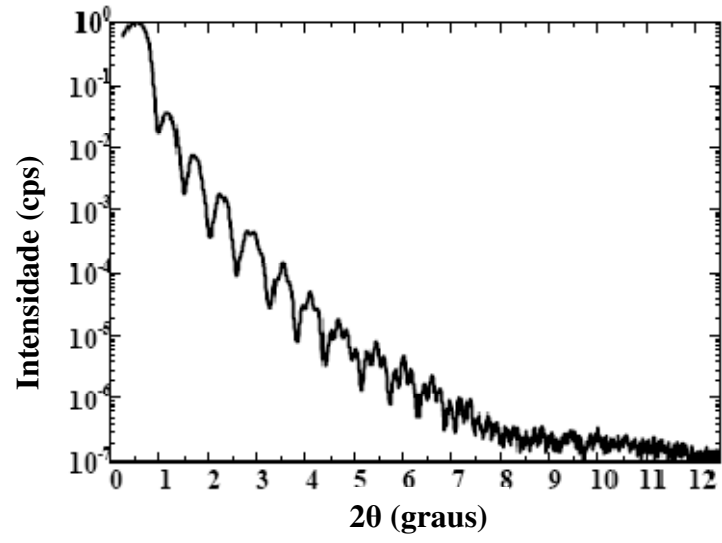


Figura 24 – Espectro típico de XRR.

### 3 Métodos e técnicas

As estruturas duplex deste trabalho foram produzidas por nitretação a plasma do aço rápido AISI M2, seguido de deposição de filme fino TiN ou de bi-camada de TiN/Ti. O substrato escolhido é comumente utilizado para a confecção de ferramentas de corte, pois é um metal com dureza elevada, na ordem de 65 HRc e boas propriedades mecânicas para a usinagem [64].

Para os estudos de transporte e distribuição atômicos, em alguns casos será utilizado o enriquecimento isotópico do nitrogênio. Em particular, será usado o isótopo raro  $^{15}\text{N}$  (abundância isotópica natural de 0,37%) [65]. Este procedimento permite distinguir átomos de nitrogênio provenientes de diferentes constituintes das estruturas, tais como a camada de aço nitretado e o filme de TiN.

Como a proposta deste trabalho é determinar os perfis de concentração em função da profundidade dos elementos químicos e analisar a composição química destes na região da interface, todos os filmes depositados possuem espessura máxima de 10 nm. Essa espessura foi de 10 nm para os filmes monocamada de TiN e para os filmes bicamada de TiN/Ti cada camada teve 5 nm, para que o revestimento final ficasse com 10 nm. Filmes com espessura superior a este valor impossibilitariam a análise da interface filme fino / substrato pelas técnicas de NRP, MEIS e XPS, que possuem resolução de poucos nanômetros de profundidade.

Na Tabela II são mostrados os três grupos de amostras utilizadas neste trabalho. Em todos os grupos foram depositados filmes finos de TiN com e sem a presença de camada intermediária de titânio. A deposição de uma camada intermediária de Ti servirá para avaliar a influência da mesma no processo de migração do N. Para as análises por MEIS, em particular, os filmes foram depositados sobre substrato de Si monocristalino.

As amostras do grupo 1 foram nitretadas a plasma e em seguida depositado filmes de  $Ti^{15}N$  e  $Ti/Ti^{15}N$ . Nestas amostras foi avaliada a migração do  $^{15}N$  utilizado no filme de  $Ti^{15}N$  para o filme de  $Ti$  ou para o substrato. As amostras do grupo 2 foram nitretadas a plasma utilizando  $^{15}N$  e após depositado filmes de  $TiN$  e  $Ti/TiN$ . Nestas amostras foi estudada a migração do  $^{15}N$  do substrato nitretado com  $^{15}N$  para o filme fino de  $TiN$  ou  $Ti$ . As amostras do grupo 3 foram primeiramente nitretadas a plasma, com posterior implantação de  $^{15}N$  e após depositado filmes de  $TiN$  e  $Ti/TiN$ . O objetivo do estudo desse grupo 3 foi verificar a migração do  $^{15}N$  implantado no substrato nitretado para o filme fino de  $TiN$  ou  $Ti$ .

Substratos de silício e carbono também foram utilizadas para a realização de algumas análises, para tanto foram cortadas nas dimensões de 10 x 10 mm.

**Tabela II – Grupo de amostras confeccionadas**

Grupo de amostras		
1	2	3
Nitretação convencional	Nitretação $^{15}N$	Nitretação convencional
$(Ti)/Ti^{15}N$	$(Ti)/TiN$	Implantação $^{15}N$
		$(Ti)/TiN$

### 3.1 Preparação das amostras

Inicialmente foram confeccionados os corpos de prova para realização dos tratamentos superficiais e análises. Amostras (bits de usinagem) foram cortadas nas dimensões 12,7 x 12,7 x 2 mm e 6 x 12,7 x 2 mm. Os primeiros corpos de prova foram utilizados para as análises de RBS, LEIS, MEIS e NRP, e os segundos para a análise de XPS.

### 3.2 Composição química do aço utilizado

Com os bits cortados foi realizada espectrometria de emissão óptica, para determinação da composição química, no laboratório de metalurgia física da UFRGS. Com este ensaio pode-se comprovar que as amostras são de aço rápido AISI M2. Os dados estão na Tabela III, bem como a faixa que a norma permite de cada elemento de liga.

Tabela III – Composição química do aço utilizado

Elemento Químico	C	Mn	P max.	S max.	Si	Cr	Mo	V	W
Composição norma (% p/p)	0,78 - 0,88	0,15 - 0,40	0,030	0,030	0,20 - 0,45	3,75 - 4,50	4,50 - 5,50	1,75 - 2,20	5,50 - 6,75
Composição do ensaio (% p/p)	0,86	0,37	0,020	0,004	0,28	3,9	4,62	1,9	6,29

### 3.3 Limpeza superficial das amostras

As amostras após cortadas foram lixadas em diversas granulometrias e polidas com diamante em suspensão de 1  $\mu\text{m}$ . Em seguida as amostras foram limpas com acetona em ultrassom por 30 minutos. Posteriormente, foi realizada uma limpeza física de remoção de óxidos e ativação da superfície, chamada *etching*. Nesta etapa as amostras foram bombardeadas com argônio. Esta etapa foi realizada no equipamento de nitretação a plasma, descrito abaixo, antes do início do processo. O tempo foi de 20 minutos para cada amostra.

### 3.4 Nitretação a plasma

O equipamento utilizado para realizar esta etapa foi a nitretadora a plasma do Laboratório de Engenharia de Superfícies e Tratamento Térmico (LESTT).

A nitretadora utilizada e confeccionada no LESTT consiste em uma câmara de vácuo de 20 l e pode ser utilizada com duas fontes de potência: DC e pulsada. Há dois tipos de porta amostra, um com 5 cm de diâmetro e outro com aquecimento com 10 cm de diâmetro.

Na Figura 25 são mostradas fotos do equipamento, bem como das fontes de potência utilizadas.

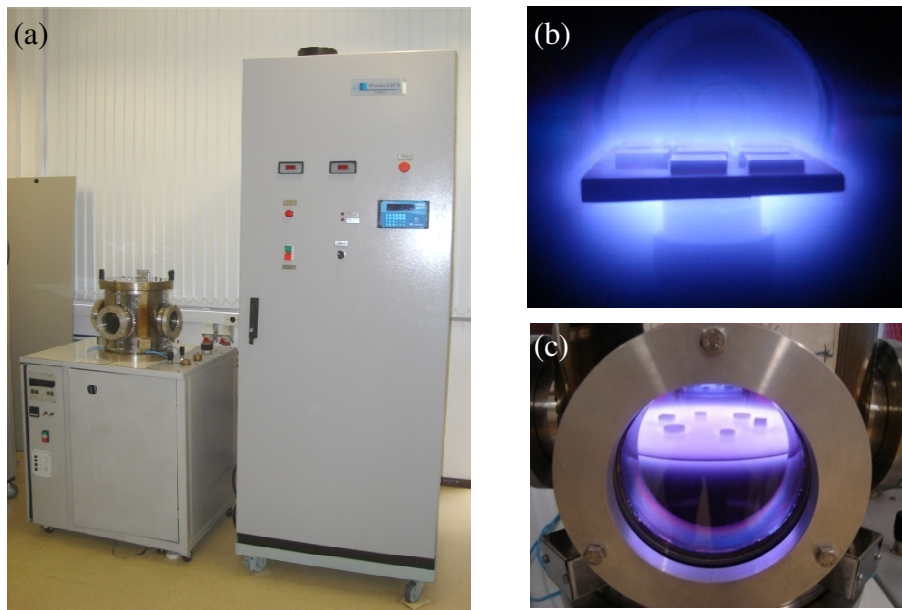


Figura 25 – Equipamento de nitretação a plasma do LESTT: (a) câmara e fonte de potência, (b) peças sendo nitretadas com porta amostras pequeno e (c) peças sendo nitretadas com porta amostras grande.

As amostras foram nitretadas utilizando nitrogênio com abundância isotópica natural ou nitrogênio enriquecido com o isótopo  $^{15}\text{N}$ . Na seqüência foram depositados os filmes de Ti/TiN e TiN no equipamento de deposição. Os principais parâmetros de nitretação foram mantidos constantes, com os valores mostrados na Tabela IV.

**Tabela IV – Parâmetros utilizados para o processo de nitretação**

Nitretação	
Tempo de etching (s)	1200
Pressão de Ar (mbar)	1
Pressão 5% $\text{N}_2$ / 95% $\text{H}_2$ (mbar)	2
Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )	450
Densidade de potência ( $\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	5
Tempo de nitretação (s)	1200

### 3.5 Deposição de filmes finos

As deposições dos filmes de titânio e nitreto de titânio foram realizadas no equipamento de *pulverização catódica magnetrônica reativa* do LESTT.

O equipamento de *magnetron sputtering* do LESTT consiste em uma câmara de vácuo de 50 l composta por 2 alvos e uma fonte de íons que é utilizada para a remoção de óxidos da superfície das amostras. Esse equipamento possui seis porta amostras que podem ser inseridos substratos de até 95 mm de diâmetro cada um. Os alvos funcionam independentes e podem ser utilizados para fazer co-deposição de materiais diferentes ou deposição de multicamadas de filmes finos.

Na Figura 26 é mostrado o equipamento utilizado e confeccionado no LESTT.

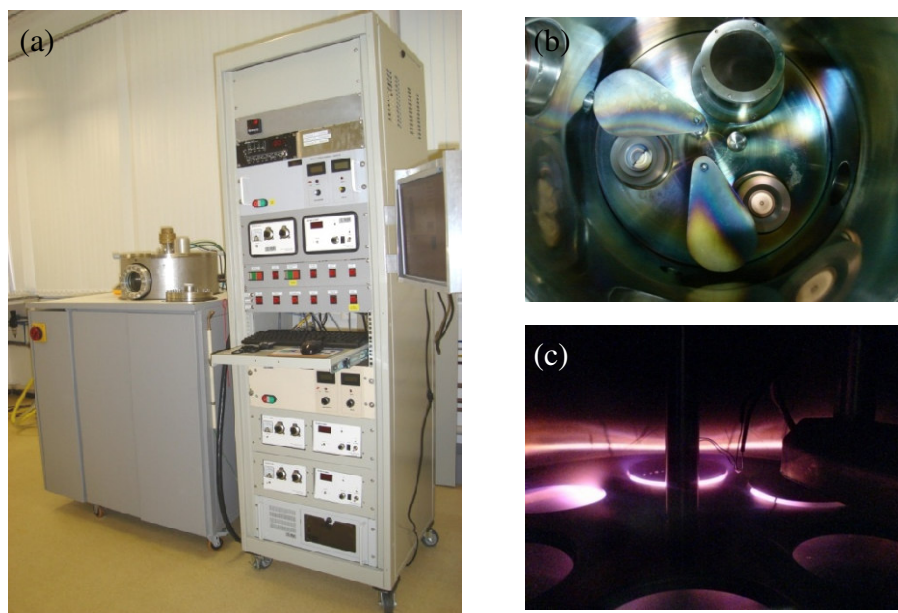


Figura 26 – Equipamento de deposição de filmes finos do LESTT: (a) equipamento com sistema de controle e fontes de potência, (b) vista superior da câmara e (c) porta amostras durante o processo.

Os filmes depositados tinham todos espessura total em torno de 10 nm para as análises de RBS, NRP e MEIS, e para as análises de LEIS e XPS em torno de 6 nm. Os principais parâmetros de deposição estão na Tabela V.

**Tabela V – Parâmetros de deposição dos filmes finos**

Deposição dos filmes finos	
Pressão de base (mbar)	$1 \times 10^{-7}$
Pressão de trabalho (mbar)	$3 \times 10^{-3}$
Temperatura (°C)	450
Densidade de potência ( $\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$ )	1,7
Distância alvo-substrato (cm)	10

### 3.6 Obtenção de filmes finos de nitreto de titânio

A primeira etapa deste trabalho foi a obtenção dos parâmetros de deposição para o TiN estequiométrico, ou seja, conseguir uma proporção de um átomo de Ti para um átomo de N, visto que nesta proporção o TiN apresenta as melhores propriedades tribológicas. Para esta etapa foram variados: pressão de deposição, potência no alvo e razão de Ar/N<sub>2</sub>. Uma inspeção visual foi feita nas amostras até a obtenção de um filme de cor dourada, o qual indica a estequiometria 1:1 do TiN, como mostra a Figura 27. Os parâmetros de deposição para o TiN estequiométrico estão descritos na Tabela V.

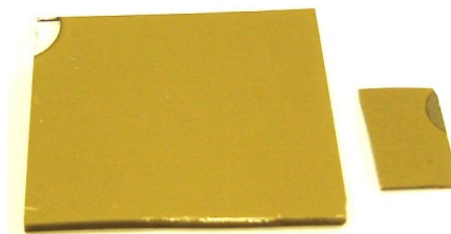


Figura 27 – Amostra de TiN estequiométrico.

### **3.7 Medida da taxa de deposição, espessura e estrutura cristalina**

As análises de espessura e taxa de deposição de Ti e TiN foram realizadas pela técnica de RBS [51]. O equipamento utilizados para estas análises é o acelerador *Tandem* de 3 MV pertencente ao Instituto de Física da UFRGS.

Para determinar as taxas de deposição, foram depositados filmes de Ti e TiN sob substratos de silício monocristalino com orientação [001] e de carbono com alta pureza. A potência utilizada foi de 30 W no alvo de deposição, o que permite uma taxa de deposição baixa, da ordem de décimos (TiN) a centésimos (Ti) de nanômetros por segundo.

Para a análise da estrutura cristalina e para outra medida de espessura dos filmes de TiN foi utilizada um difratômetro de raios X da *Shimadzu XRD 6000* da UCS.

### **3.8 Análise da distribuição em profundidade da concentração de nitrogênio e oxigênio**

As distribuições em profundidade dos átomos de nitrogênio incorporados nas estruturas por nitretação do substrato e por deposição de TiN por *sputtering* reativo foram determinadas pelo método de perfilometria elementar por reação nuclear ressonante (NRP) [44, 60]. Este mesmo método foi também utilizado para determinar os perfis de concentração de oxigênio que são incorporados nas estruturas durante processamento ou por exposição ao ar. O equipamento utilizado foi o acelerador de 500 kV da *High Voltage Engineering* do Instituto de Física da UFRGS.



### **3.9 Análise da distribuição em profundidade dos átomos de Ti**

A distribuição em profundidade dos átomos de Ti nas amostras foi realizada pela técnica de espectroscopia de íons de média energia (MEIS) no acelerador de 500 kV da *High Voltage Engineering* do Instituto de Física da UFRGS.

### **3.10 Composição elementar da superfície**

A composição da superfície foi analisada por espectroscopia de íons de baixa energia (LEIS), usando uma adaptação ao sistema de análise de superfícies de ultra alto vácuo *Omicron Multiprobe S* [44].

### **3.11 Análise química dos filmes**

Com esta análise foi possível investigar a composição química dos diferentes elementos químicos presentes nas interfaces das amostras. A técnica utilizada foi realizada com espectroscopia de fotoelétrons (XPS), o equipamento utilizado foi no sistema de análise de superfícies de ultra alto vácuo *Omicron Multiprobe S* pertencente ao Instituto de Física do UFRGS.

## 4 Resultados e discussão

### 4.1 Medida da espessura e taxa de deposição

Filmes finos de Ti e TiN em substratos de carbono e silício foram analisados por RBS, como mostrados na Figura 28. Essas análises permitiram determinar a quantidade de átomos de cada espécie presentes na amostra, a razão Ti/N e a distribuição em profundidade dos mesmos no filme. No espectro da Figura 28(b) pode-se verificar os sinais de retroespalhamento característicos de Ti e N, além do sinal de oxigênio, como é mostrado no detalhe ampliado. Esse sinal de oxigênio indica que o mesmo está presente somente nas interfaces substrato/TiN e TiN/atmosfera. Segundo essa análise, foi possível mostrar que a parte massiva (*bulk*) dos filmes finos depositados de TiN não possuem concentração significativa de oxigênio.

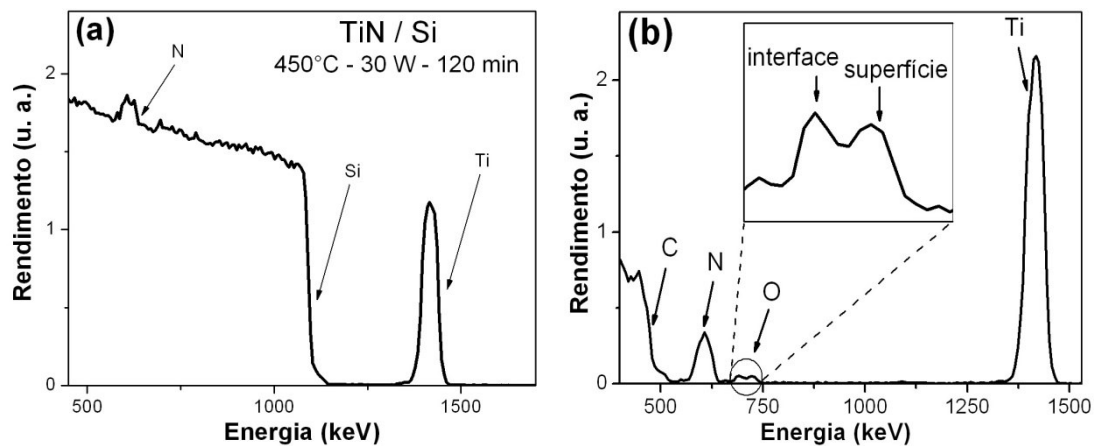


Figura 28 – Espectros de RBS para filme de TiN depositado sobre (a) silício e (b) carbono.

Com base nos espectros de RBS, determinou-se a densidade superficial (em átomos·cm<sup>-2</sup>) de Ti e de N nas amostras. A razão de Ti/N determinada foi de  $1 \pm 0,05$ . Utilizando a densidade de massa nominal de TiN e de Ti massivos, determinou-se as taxas de

deposição para Ti =  $0,27 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$ , e para TiN =  $0,03 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$ . A Figura 29 mostra as espessuras em função do tempo de deposição, com base nas quais foram determinadas essas taxas de deposição. Assim, os tempos de deposição típicos para filmes com espessuras em torno de 10 nm são de aproximadamente 330 s para TiN e 40 s para Ti puro.

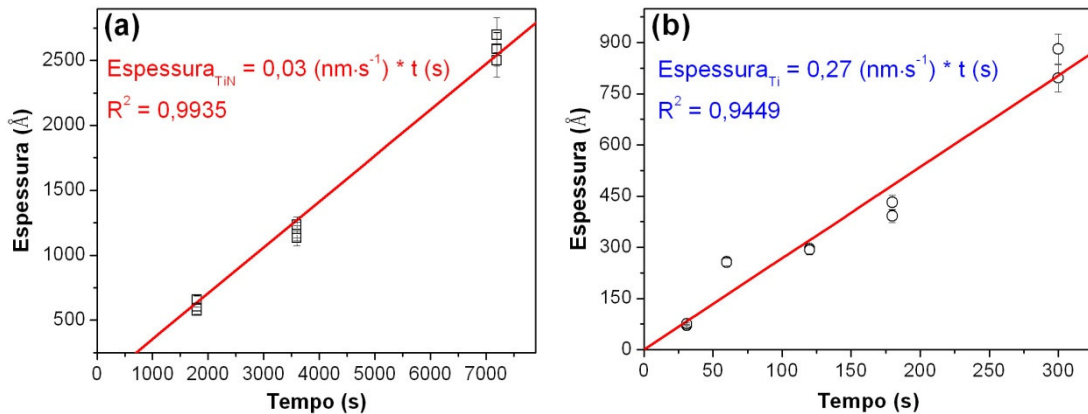


Figura 29 – Taxa de deposição de (a) TiN e (b) Ti.

Outra técnica utilizada para a medição da espessura dos filmes finos foi XRR. A Figura 30 mostra o resultado de uma análise realizada. Essa medida foi feita com amostras utilizadas na análise da RBS para comparação entre as técnicas. Comprovou-se que em ambas as técnicas os resultados foram semelhantes.

Outro resultado que pode ser interpretado por XRR é a rugosidade do filme depositado, no qual o espectro da Figura 30 mostra o resultado obtido para um filme de TiN (100 nm) sobre um substrato de aço nitretado a plasma. A rugosidade média obtida pela análise de amplitude e periodicidade dos picos de reflexão na Figura 30 é menor do que as espessuras de filmes depositados no presente trabalho.

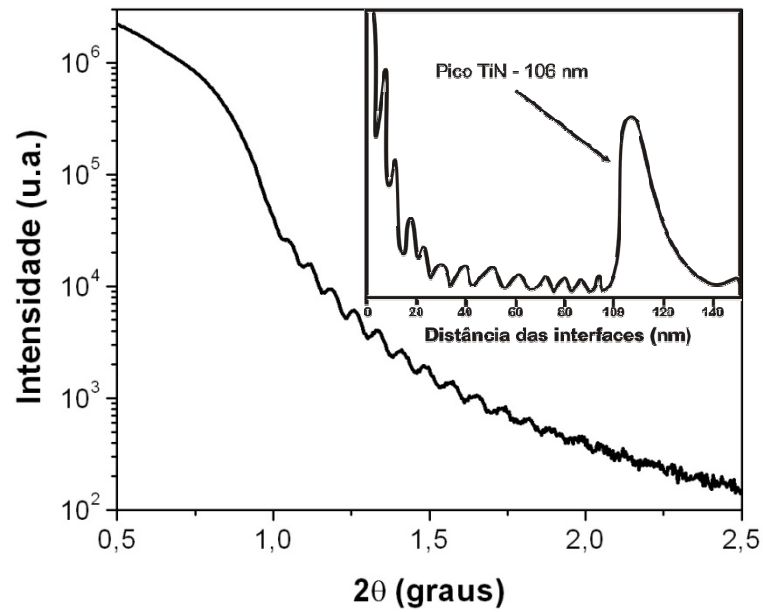


Figura 30 – Espectro de XRR para uma amostra de TiN depositada sobre aço nitretado a plasma.

## 4.2 Estrutura cristalina dos filmes de TiN

A estrutura cristalina dos filmes de TiN foi analisada por XRD. A Figura 31 mostra o difratograma desses filmes depositado no qual foi constatado que o filme depositado era TiN, pois a análise de RBS só determina quais átomos estão presentes, no caso Ti e N, mas não fornece informação sobre a estrutura e nem se estão ligados quimicamente.

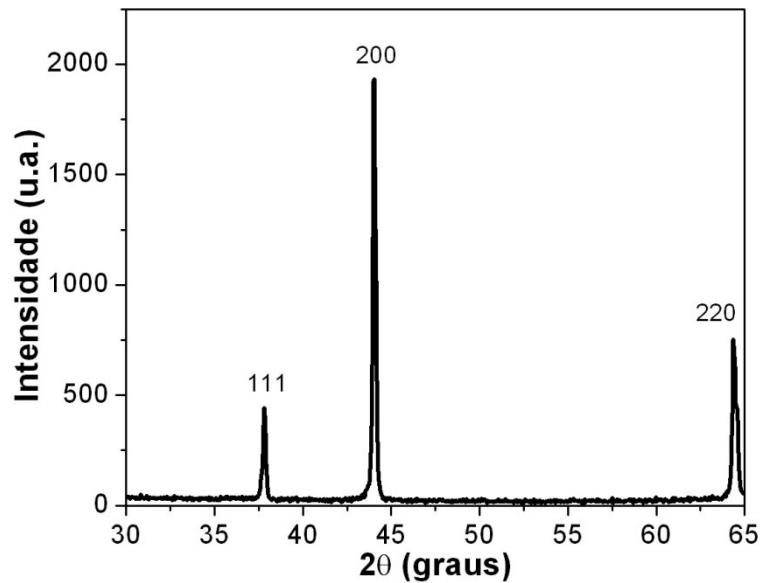


Figura 31 – Difratoograma de uma amostra de TiN depositada sobre Si.

### 4.3 Análise da distribuição em profundidade da concentração de oxigênio e nitrogênio

Por NRP foi determinada, primeiramente, a distribuição da concentração atômica de O em função da profundidade à partir da superfície nos filmes de TiN depositados sobre aço nitretado como mostrado na Figura 32. Na Figura 32(a) é mostrada a curva de excitação para a reação nuclear  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$  ao redor da ressonância em 151 keV e na Figura 32(b) a distribuição em profundidade de oxigênio presente no filme, obtido à partir da simulação da curva de excitação experimental [54]. Como pode ser notado, oxigênio só está presente nas interfaces substrato/filme fino e filme fino/ar. Na primeira destas interfaces, o oxigênio presente é devido ao óxido nativo do substrato. Já na superfície do filme depositado, ocorreu a oxidação deste filme quando exposto ao ar. A determinação quantitativa do perfil em profundidade de oxigênio foi feita mediante a utilização das abundâncias isotópicas naturais de  $^{16}\text{O}$  e  $^{18}\text{O}$ .

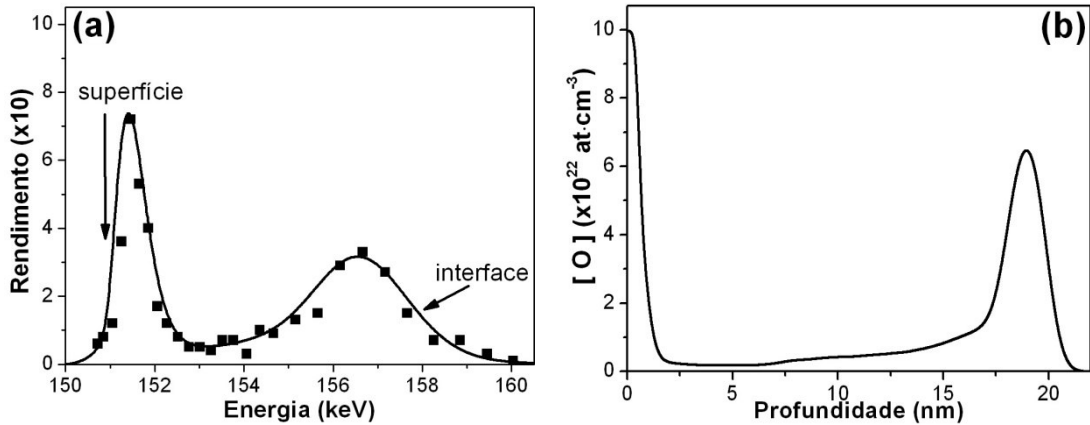


Figura 32 – Gráfico de NRP de O no filme de TiN (a) e simulação da profundidade de O na amostra (b).

Por NRP foi determinado o perfil de profundidade do nitrogênio nos filmes e substratos tratados. Nas Figura 33(a), 34(a) e 35(a) são mostradas as curvas de excitação da reação nuclear  $^{15}\text{N}(p,\gamma)^{12}\text{C}$ , ao redor da ressonância a 429 keV, para as amostras descritas na Tabela II. Nessas mesmas figuras, a linha cheia mostra a curva de excitação dos padrões de  $^{15}\text{N}$ , ou seja, um filme de  $\text{Si}_3^{15}\text{N}_4$  sobre Si, que serve para determinar a posição em energia correspondente a  $^{15}\text{N}$  na superfície. Além disso, as linhas tracejadas correspondem às simulações. Já nas Figura 33(b), 34(b) e 35(b) estão mostradas as curvas das concentrações de  $^{15}\text{N}$  em função da profundidade (perfis) usadas nas simulações. Nessas figuras, os círculos abertos e as linhas pontilhadas representam as amostras com o filme de TiN e os quadrados fechados e linhas tracejadas as amostras de TiN/Ti.

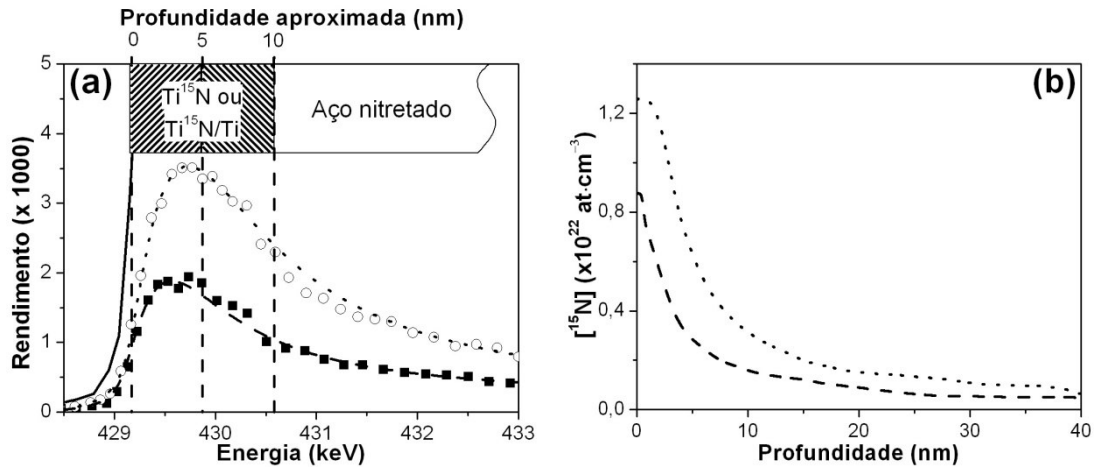


Figura 33 – (a) curvas de excitação da reação nuclear ( $^{15}\text{N}(p,\gamma)^{12}\text{C}$ ) das amostras depositadas com filme de  $\text{Ti}^{15}\text{N}$  e (b) curvas simuladas da distribuição em profundidade de nitrogênio com filme de  $\text{Ti}^{15}\text{N}$ .

Na Figura 33(b) podemos comprovar a migração de  $^{15}\text{N}$  do filme para o substrato, tanto nas amostras com filme de  $\text{TiN}$  quanto de  $\text{TiN/Ti}$ . Também podemos comprovar a migração de nitrogênio do filme de  $\text{TiN}$  para a camada de  $\text{Ti}$ , como representa a linha tracejada dessa figura.

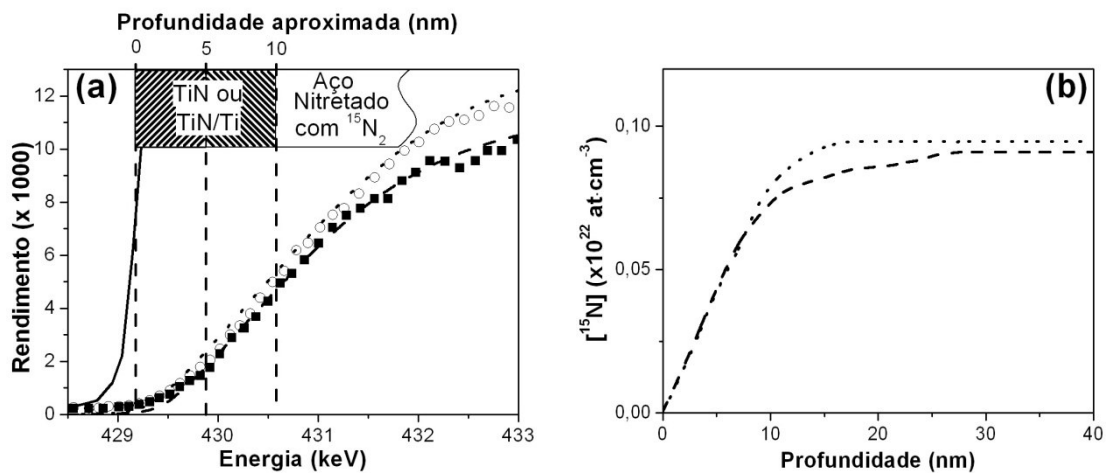


Figura 34 – (a) curvas de excitação da reação nuclear ( $^{15}\text{N}(p,\gamma)^{12}\text{C}$ ) das amostras nitretadas com  $^{15}\text{N}_2$  e (b) curvas simuladas da distribuição em profundidade de nitrogênio com nitretação de  $^{15}\text{N}_2$ .

Já a Figura 34(b) comprova a migração do traçador isotópico  $^{15}\text{N}_2$  da região nitretada do aço para o filme depositado em ambas as amostras.

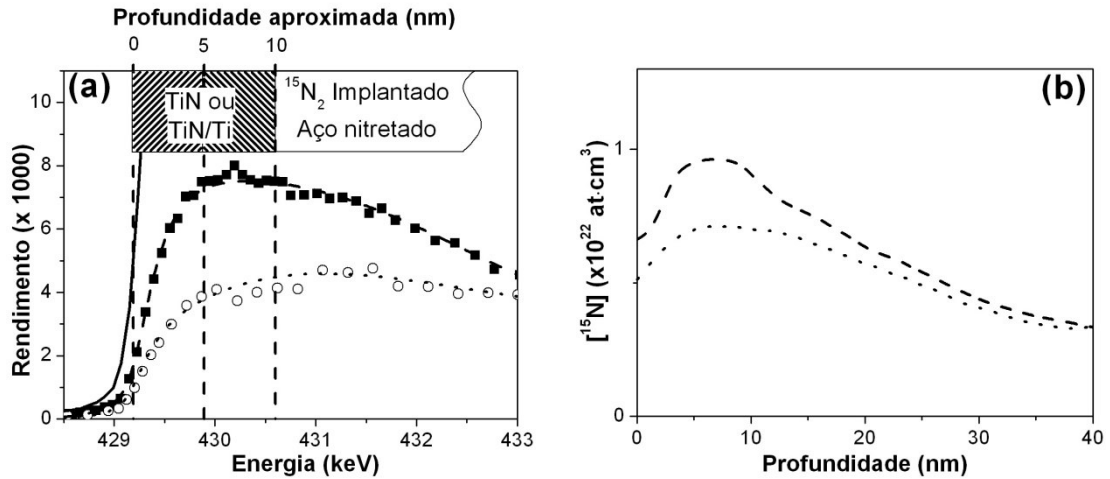


Figura 35 – (a) curvas de excitação da reação nuclear ( $^{15}\text{N}(p,\gamma)^{12}\text{C}$ ) das amostras de  $^{15}\text{N}_2$  implantadas e (b) curvas simuladas da distribuição em profundidade de nitrogênio com  $^{15}\text{N}_2$  implantado.

Finalmente, com a Figura 35(b) podemos comprovar a migração do nitrogênio da amostra na qual foi implantada o traçador isotópico no aço para o filme depositado.

#### 4.4 Análise da distribuição em profundidade dos átomos de Ti

O resultado da análise de MEIS para amostras de TiN/Ti/Si e TiN/Si são mostrados na Figura 36, onde se verifica apenas uma pequena diferença entre as duas amostras tratadas termicamente à temperatura mais elevadas do que a depositada. As temperaturas de 550 e 650 °C às quais as amostras foram submetidas tinham como objetivo simular uma situação que representa a utilização de ferramentas de corte em uma operação normal de usinagem. O Ti difunde do filme depositado em direção ao substrato, pois o gráfico mostra um deslocamento do sinal de Ti medido para energias menores, o que indica uma profundidade maior deste elemento ao longo da amostra. Isso comprova a migração de Ti para o substrato. Essa análise foi realizada em substrato de Si, devido aos picos dos elementos de liga do aço sobrepreem o



pico do Ti. A migração de Ti investigada em Si é comprovadamente menor que em relação ao aço [16, 18, 66].

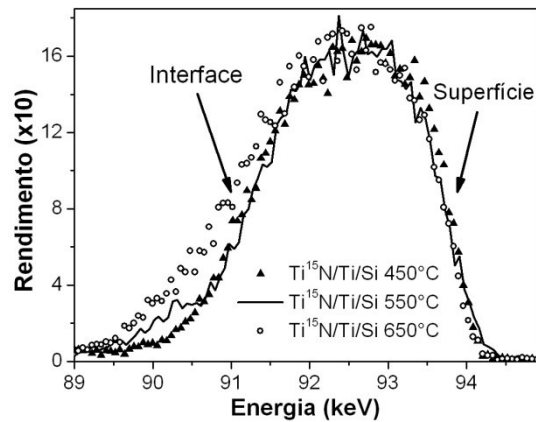


Figura 36 – Espectros de espalhamento de íons de médias energias (MEIS).

#### 4.5 Composição elementar da superfície

A composição da superfície externa das duas estruturas é mostrada na Figura 37, a qual foi determinada por LEIS. No caso de estruturas TiN/Ti/aço nitretado (círculos abertos) os elementos provenientes do aço (Fe, Cr, Mo, Si e W) são claramente visíveis na superfície mais externa. Isso comprova a migração dos elementos de liga do aço M2 para a superfície do filme de TiN. Nas estruturas TiN/aço nitretado (linha), por outro lado, os elementos químicos provenientes do substrato de aço têm uma concentração muito menor na superfície externa. Uma possibilidade para essa migração é a presença de buracos devido a um filme não homogêneo depositado, criando a exposição direta do substrato ao feixe de  $He^+$  utilizado na análise. Porém, o exame das amostras com microscópio de força atômica não confirma essa possibilidade.

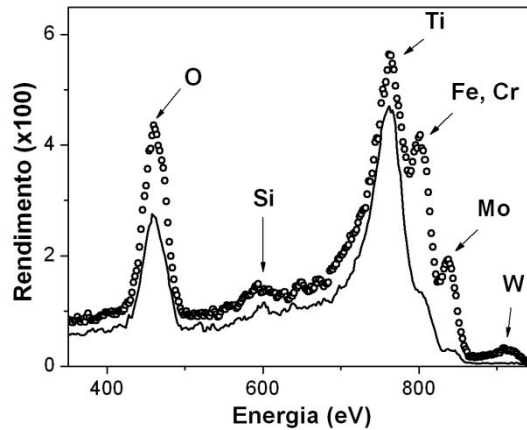


Figura 37 – Espectros de espalhamento de íons de baixas energias intermediarias (LEIS).

#### 4.6 Análise química dos filmes

Nas Figuras 38, 39 e 40 são mostrados os espectros da análise de XPS realizada em amostra de TiN/Ti/aço nitretado. Na Figura 38(a) é mostrada a região de fotoelétrons N1s representados pela linha cheia. As linhas tracejadas representam as componentes correspondentes a TiON e TiN. Na Figura 38(b), a linha cheia representa a região de fotoelétrons N1s da monocamada de TiN/aço nitretado e a tracejada o ajuste para TiN.

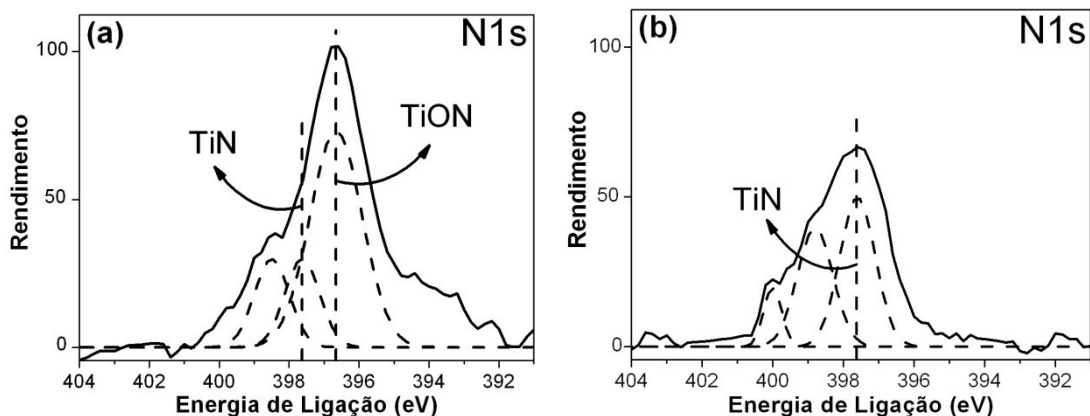


Figura 38 – Espectros de XPS de N1s para amostra de (a)TiN/Ti/aço nitretado e (b) TiN/aço nitretado.

Na Figura 39(a) a linha cheia representa a região do O1s das amostras bicamada TiN/Ti, com as linhas tracejadas representando as componentes TiON e TiO<sub>2</sub>. Já na Figura 39(b) a linha cheia mostra a região O1s do filme monocamada de TiN, nesta amostra a razão entre

oxigênio dos nitretos e oxigênio dos oxinitretos de Ti diminuiu consideravelmente. Nessa figura as linhas tracejadas representam o ajuste para os nitretos e oxinitretos presentes.

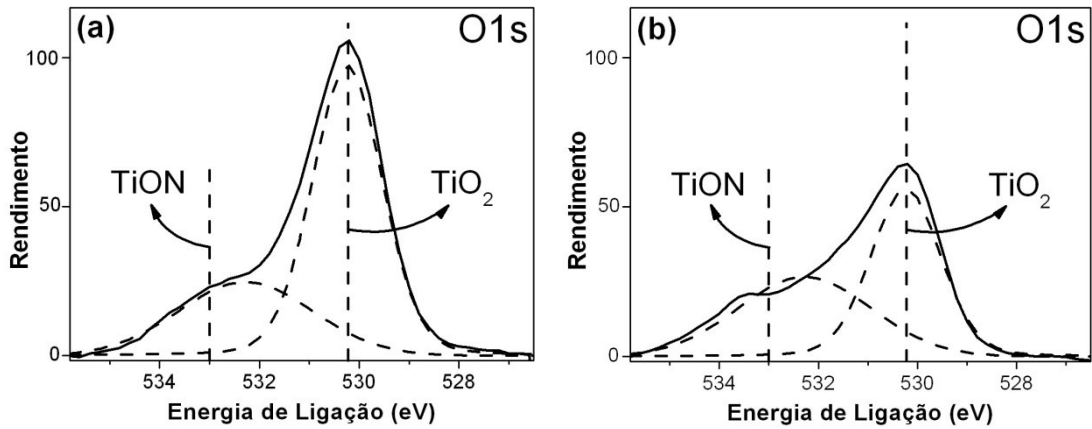


Figura 39 – Espectros de XPS de O1s para amostra de (a)TiN/Ti/aço nitretado e (b) TiN/aço nitretado.

Na Figura 40 é mostrada a região de fotoelétrons Ti2p (linha cheia) na qual em ambas as amostras as principais ligações do Ti correspondem a compostos TiN, TiON e TiO<sub>2</sub>. Na Figura 40(a) temos a amostra TiN/Ti/aço nitretado na qual apresenta um comportamento semelhante a amostra de TiN/aço nitretado (Figura 40(b)), ou seja, as mesmas ligações presentes de nitretos, óxidos e oxinitretos. Não foi evidenciada a ligação de Ti metálico.

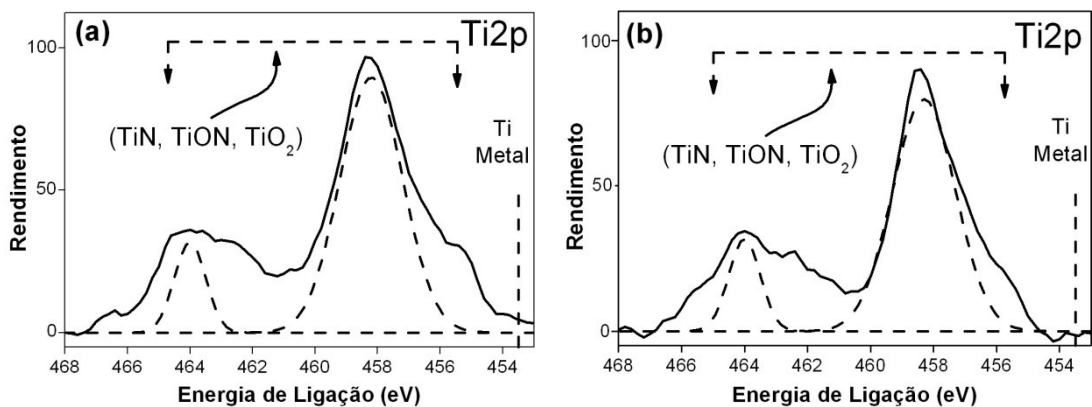


Figura 40 – Espectros de XPS de Ti2p para amostras de (a)TiN/Ti/aço nitretado e (b) TiN/aço nitretado.

## 5 Conclusão

Neste trabalho foram estudados alguns aspectos do processo de deposição de filmes de nitreto de titânio sobre substratos de aço ferramenta nitretado a plasma. Foi dada atenção especial aos processos de transporte atômico e ligações químicas nas regiões próximas às interfaces, buscando contribuir para o conhecimento desses fenômenos em escala atômica.

Para realizar o trabalho de pesquisa aqui descrito, foram construídos, instalados e calibrados vários equipamentos:

- a) um sistema de nitretação a plasma;
- b) um sistema para deposição de filmes finos por pulverização catódica magnetrônica reativa (*reactive magnetron sputtering*), com pressão de base na região do ultra-alto vácuo;
- c) um microscópio eletrônico de varredura, com análise dispersiva em energia de raios X;
- d) um difratômetro-refletômetro de raios X.

A caracterização de aços nitretados a plasma com o equipamento aqui construído mostrou que o processo obtido com esse equipamento é satisfatório, tendo sido obtidas zonas superficiais de difusão que atingiram durezas de até 1700 HV em aço ferramenta H13.

A caracterização dos filmes de TiN depositados demonstrou claramente a excelência do equipamento de deposição, pois os filmes são estequiométricos e as concentrações de oxigênio no volume (*bulk*) de tais filmes é desprezível frente à concentração de nitrogênio. A versatilidade do equipamento também foi comprovada, pois foram obtidas taxas de deposição de TiN desde  $0.1 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$  até mais do que  $30 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$ .

Com base nesses equipamentos e em outros de análise e caracterização com resolução em profundidade nanoscópica ou sub-nanoscópica, foi investigado o transporte de N e Ti em regiões próximas à interface de filmes de TiN depositados em substratos de aço nitretado, com e sem camada intermediária de Ti. Essa investigação constitui uma base necessária para a compreensão dos mecanismos de adesão de revestimentos protetores em substratos de aço.

Foi observada a migração desses átomos durante a deposição de TiN ou de TiN/Ti, tanto dos filmes depositados para a região nitretada do aço, quanto da região nitretada para o filme. Também foi constatada a migração de Fe e de elementos de liga do aço através do filme durante a deposição, com a frente de átomos migrantes indo até a superfície do revestimento.

Assim sendo, pode-se concluir que as interfaces filme/aço nitretado são formadas sob intensa mobilidade atômica, o que conduz a uma composição complexa da interface. Em escala nanoscópica, a composição varia continuamente ao longo das estruturas, desde o núcleo do aço, passando pela região nitretada, até o filme depositado.

Foi confirmado nesse trabalho que a nitretação a plasma de aços promove a formação de nitretos de Ti e provavelmente nitretos de Fe, Cr e Si também, como já foi descrito anteriormente na literatura. Quanto ao processo de migração das diferentes espécies durante a deposição, verifica-se que a camada intermediária de Ti promove a migração de todas as espécies. Por outro lado, como já descrito na literatura, a camada de TiN atua como barreira à migração.

A análise da composição química dos filmes e das interfaces revelou que a camada de Ti favorece a formação de óxidos metálicos ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CrO}_x$  e  $\text{FeO}_x$ ) e oxinitretos (TiON, CrNO e FeNO) em detrimento a TiN. Toda a camada intermediária de Ti é convertida em óxidos e oxinitretos e nenhuma ligação metálica foi observada. Por outro lado a região próxima à superfície do filme de TiN, quando exposta ao ar, é oxidada. Essa região de óxido atua como

lubrificante sólido e é constantemente renovada quando desgastada na utilização a altas temperaturas a que são submetidas em processos industriais de usinagem e outros.

Os resultados aqui relatados permitem associar a boa adesão verificada em aplicações industriais de revestimentos protetores de alta dureza sobre aço nitretados com a distribuição das diferentes espécies químicas ao redor das interfaces durante o processo de deposição. Realmente, no caso específico de filmes TiN/aço nitretado e TiN/Ti/aço nitretado, ocorre migração de N e Ti para o aço nitretado e dos elementos componentes da camada nitretada do aço para o filme depositado. A mudança de composição gradual nas regiões próximas às interfaces e a mobilidade atômica durante a formação desses filmes, podem ser os principais mecanismos físico-químicos responsáveis pela excelente adesão do filme de TiN em aço nitretado nas condições de trabalho normais de usinagem e outras aplicações. Isso é provavelmente devido ao relaxamento das tensões de interface, as quais são originadas em mudanças abruptas da composição, defeitos de rede cristalina e ligações incompletas.

As ligações químicas formadas durante a deposição nas regiões próximas à interface também tem um papel importante no aumento da adesão. Realmente, verificou-se uma distribuição de nitretos e oxinitretos metálicos nessas regiões, ao invés de transições abruptas de aço para metal (Ti) ou de aço para composto (TiN). Os compostos formados relaxam tensões de interface e reforçam as ligações químicas na transição aço/revestimento, aumentando assim a adesão do filme ao substrato.

A presença de uma camada intermediária de Ti entre o revestimento protetor de TiN e o aço nitretado parece ser uma contribuição adicional para a adesão porque aumenta a migração de átomos através das interfaces. Assim sendo, a presença da camada intermediária de Ti, embora introduzindo novas interfaces, não aumenta as tensões de interface pois as transições de composição são suaves e não abruptas. Isto é comprovado pelo fato de, durante o processo

de deposição, todo Ti da camada intermediária (nanoscópica) ter sido convertido em compostos de nitretos e oxinitretos.

Daqui para frente, o esforço de pesquisa será dirigido para a investigação de dois sistemas mais avançados de revestimentos protetores:

- a) Revestimentos nanoestruturados do tipo duplex, que consistem em depositar sobre o aço nitretado a plasma multicamadas de filmes finos de diferentes combinações de dois materiais, com período de repetição em espessuras tais que seja atingida a ultradureza [67-74];
- b) Revestimentos protetores de filmes finos constituídos de diferentes nanopartículas diluídas em diferentes matrizes, tais como, partículas de Pt, MoS<sub>2</sub>, SiC em matrizes de SiO<sub>2</sub> amorfo, TiO<sub>2</sub> e outras [75, 76].

## Referências

- [1] ASM INTERNATIONAL HANDBOOK COMMITTEE. **Engineering, Metals Handbook**: Surface. v. 5, 1994.
- [2] ZUKERMAN, I.; et al. Tribological properties of duplex treated TiN/TiCN coatings on plasma nitrided PH15-5 steel. **Surface & Coatings Technology**, v. 201, p. 6171-6175, 2007.
- [3] HELMERSSON, U.; et al. Review Ionized physical vapor deposition (IPVD): A review of technology and applications. **Thin Solid Films**, v. 513, p. 1-24, 2006.
- [4] OHRING, M. **Material science of thin films**. 2ª Edição. San Diego: Academic Press, 2001.
- [5] BUNSHAH, R. F. **Handbook of deposition technologies for films and coatings**. 2ª Edição. New Jersey: Noyes Publications, 1994.
- [6] Alves Jr, C. **Nitreção a Plasma**. Disponível em: <[http://200.136.214.73:8080/sisinfotsm/areastecnicas/metodos\\_difusivos/artigos/Nitretacao%20a%20plasma.pdf](http://200.136.214.73:8080/sisinfotsm/areastecnicas/metodos_difusivos/artigos/Nitretacao%20a%20plasma.pdf)>. Acesso em: 20 set 2007.
- [7] PAN, W.-L., YU, G.-P.; HUANG, J.-H. Mechanical properties of ion-plated TiN films on AISI D2 steel. **Surface & Coatings Technology**, v. 110, p. 111-119, 1998.
- [8] BUNSHAH, R. F. **Handbook of hard coatings**: Deposition Technologies, Properties and Applications. Noyes Publications, 2001.
- [9] QI, F.; et al. Surface modification of 17-4PH stainless steel by DC plasma nitriding and titanium nitride film duplex treatment. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v. 257, p. 416-419, 2007.
- [10] ALSARAN, A.; ÇELIK, A.; KARAKAN, M. Structural, mechanical and tribological properties of duplex-treated AISI 5140 steel. **Materials Characterization**, v. 54, p. 85-92, 2005.
- [11] PIMENTA, M. D. **Estudo do comportamento tribológico de um aço ABNT M2 com um tratamento duplex**. 2001. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
- [12] KWIETNIEWSKI, C.; et al. Nitrided layer embrittlement due to edge effect on duplex treated AISI M2 high-speed steel. **Surface & Coatings Technology**, v. 179, p. 27-32, 2004.
- [13] KESSLER, O. H., HOFFMANN, F.T.; MAYR, P. Combinations of coating and heat treating processes: establishing a system for combined processes and examples. **Surface & Coatings Technology**, v. 108-109, p. 211-216, 1998.
- [14] GODOY, C.; et al. Influence of plasma nitriding and PAPVD Cr<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> coating on the cavitation erosion resistance of an AISI 1045 steel. **Surface & Coatings Technology**, v. 200, p. 5370-5378, 2006.



- [15] KELLY, P. J.; ARNELL, R. D. Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications. **Vacuum**, v. 56, p. 159-172, 2000.
- [16] HE, J.L.; CHEN, K.C.; DAVISON, A. Improvements in the understanding and application of duplex coating systems using arc plasma technology. **Surface & Coatings Technology**, v. 200, p. 1464-1471, 2005.
- [17] BAEK, W.-S.; et al. Formation mechanism of a black layer between TiN and ion-nitrided steel treated in a duplex process. **Thin Solid Films**, v. 429, p. 174-178, 2003.
- [18] BAEK, W.-S.; et al. The effect of Ti ion bombardment on the interfacial structure between TiN and iron nitride. **Thin Solid Films**, v. 323, p. 146-152, 1998.
- [19] STAPPEN, M. V.; et al. Influence of a Ti intermediate layer on properties of TiN coatings deposited on various substrates. **Surface engineering**, v. 5, p. 305, 1989.
- [20] KIECKOW, F.; et al. XPS and ion scattering studies on compound formation and interfacial mixing in TiN/Ti nanolayers on plasma nitrided tool steel. **Surface & Coatings Technology**, v. 201, p. 3066-3073, 2006.
- [21] JEONG, J.-J.; et al. Characterization of TiN coatings on the plasma nitrided spheroidal graphitic cast iron substrates. **Surface & Coatings Technology**, v. 150, p. 24-30, 2002.
- [22] FREUND, L. B.; SURESH, S. **Thin film materials: stress, defect formation and surface evolution**. Cambridge University Press, 2003.
- [23] MATTOX, D. M. **Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing**. New Mexico. Noyes Publications, 1998.
- [24] WASA, K.; KITABATAKE, M.; ADACHI, H. **Thin Film Materials Technology: Sputtering of Compound Materials**. Springer, 2004.
- [25] SUCHENTRUNK, R.; et al. Plasma surface engineering – innovative processes and coating systems for high-quality products. **Surface & Coatings Technology**, v. 112, p. 351-357, 1999.
- [26] CUOMO, J. J.; ROSSNAGEL, S. M.; KAUFMAN, H. **Handbook of ion beam processing technology: principles, deposition, film modification, and synthesis**. New Jersey: Noyes Publications, 1989.
- [27] FROEHLICH, A. R. **Tratamento superficial duplex com TiN e CrN de aços ferramenta da classe AISI H13 para matrizes de injeção de ligas de alumínio**. 2003. Tese (Doutorado em Engenharia). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
- [28] CLARKE, T. G. R. **Análise por difração de raios X da interface plasma-superfície durante a nitretação a plasma**. 2004. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
- [29] ALVES, C. A. F. C. **Estudo da nitretação a plasma aplicada em ferramentas para fresamento**. 2002. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

- [30] ZAGONEL, L. F., et al. Influence of the process temperature on the steel microstructure and hardening in pulsed plasma nitriding. **Surface & Coatings Technology**, v. 201, p. 452-457, 2006.
- [31] AVELAR-BATISTA, J. C.; et al. Plasma nitriding of Ti6Al4V alloy and AISI M2 steel substrates using D.C. glow discharges under a triode configuration. **Surface & Coatings Technology**, v. 200, p. 1954-1961, 2005.
- [32] MUSIL, J.; VLČEK, J.; RŮŽIČKA, M. Recent progress in plasma nitriding. **Vacuum**, v. 59, p. 940-951, 2000.
- [33] BELL, T.; DONG, H.; SUN, Y. Realising the potential of duplex surface engineering. **Tribology International**, v. 31, p. 127-137, 1998.
- [34] LEE, S. Y.; KIM, S. D.; HONG, Y. S. Application of the duplex TiN coatings to improve the tribological properties of Electro Hydrostatic Actuator pump parts. **Surface & Coatings Technology**, v. 193, p. 266-271, 2005.
- [35] FRANCO Jr, A. R. **Obtenção de revestimentos dúplex por nitretação a plasma e PVD-TiN em açosferramenta AISI D2 e AISI H13**. 2003. Tese (Doutorado em Engenharia). Universidade de São Paulo, São Paulo.
- [36] CHENG, C. C.; ERDEMIR, A.; FENSKE, G. R. Correlation of interface structure with adhesive strength of ion-plated TiN hard coatings. **Surface & Coatings Technology**, v. 39-40, p. 365-376, 1989.
- [37] SUN, Y.; BLOYCE, A.; BELL, T. Finite element analysis of plastic deformation of various TiN coating/substrate systems under normal contact with a rigid sphere. **Thin Solid Films**, v. 271, p. 122-131, 1995.
- [38] LISCANO, S.; et al. Corrosion performance of duplex treatments based on plasma nitriding and PAPVD TiAlN coating. **Surface & Coatings Technology**, v. 201, p. 4419-4423, 2006.
- [39] CHALA, A.; et al. Effect of duplex treatments by plasma nitriding and triode sputtering on corrosion behaviour of 32CDV13 low alloy steel. **Surface & Coatings Technology**, v. 200, p. 6568-6571, 2006.
- [40] NOVÁK, P.; et al. Duplex surface treatment of the Nb-alloyed PM tool steel. **Surface & Coatings Technology**, v. 201, p. 3342-3349, 2006.
- [41] NAVINŠEK, B.; et al. Improvement of hot-working processes with PVD coatings and duplex treatment. **Surface & Coatings Technology**, v. 142-144, p. 1148-1154, 2001.
- [42] FROEHLICH, A.; KWIETNIEWSKI, C.; STROHAECKER, T. R. **Tratamento dúplex do aço ferramenta AISI H13 para aplicação em matrizes de injeção de alumínio**. Gramado: III Simpósio de Tratamentos de Superfície de Ferramentas, 2001.
- [43] LEE, S. Y. Mechanical properties of  $TiN_x/Cr_{1-x}N$  thin films on plasma nitriding-assisted AISI H13 steel. **Surface & Coatings Technology**, v. 193, p. 55-59, 2005.
- [44] BRUNDLE, C. R.; EVANS Jr., C. A. e WIHON, S. **Encyclopedia of materials characterization: Surfaces, Interfaces, Thin Films**. Stoneham : Butterworth-Heinemann, 1992.

- [45] BUBERT, H.; JANETT, H. **Surface and thin film analyses: principles, instrumentation, applications.** Wiley-VCH, 2002.
- [46] KRUG, C. **Superfícies porosas recobertas com metalocenos: análise multivariada envolvendo caracterização com feixes de íons.** 2000. Dissertação (Mestrado em Física). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
- [47] STEDILE, F. C. **Filmes finos de óxido de estanho: efeito da implantação iônica e de ambientes oxidantes e redutores.** 1990. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
- [48] WALLS, J. M. **Methods of surface analysis.** Cambridge: Cambridge University Press, 1988.
- [49] PEZZI, R. P.; et al. Advanced ion energy loss models: Applications to subnanometric resolution elemental depth profiling. **Surface Science**, v. 601, p. 5559-5570, 2007.
- [50] SILVA Jr, A. H. de. **Estudo de superfícies metálicas utilizando MEIS.** 2007. Tese (Doutorado em Física). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
- [51] KRUG, C. **Filmes finos dielétricos para dispositivos microeletrônicos avançados.** 2003. Tese (Doutorado em Física). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
- [52] SHUBEITA, S. M. **Medida da perda de energia de moléculas de hidrogênio através da técnica de MEIS.** 2006. Dissertação (Mestrado em Física). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
- [53] GUSEV, E. P., et al. Growth mechanism of thin silicon oxide films on Si(100) studied by medium-energy ion scattering. **Physical Review B**, v. 52, p. 1759-1775, 1995.
- [54] PEZZI, R. P. **Avanços na determinação da distribuição em profundidade de elementos leves com resolução subnanométrica utilizando reações nucleares ressonantes.** 2004. Dissertação (Mestrado em Física). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
- [55] LORENZ-WIRZBA, H.; et al. The  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$  reaction at stellar. **Nuclear Physics A**, v. 313, p. 346-362, 1979.
- [56] ROSA, E. B. O. da. **Filmes finos dielétricos para tecnologia do silício: processamento térmico e caracterização.** 2003. Dissertação (Mestrado em Física). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
- [57] RIVIÈRE, J.; MYHRA, S. **Handbook of surface and interface analysis: methods for problem solving.** New York: Marcel Dekker, 1998.
- [58] EINSTEIN, A. Concerning an Heuristic Point of View Toward the Emission and Transformation of Light. **Ann. Phys**, v. 17, p. 132-148, 1905.
- [59] WATTS, J. F.; WOLSTENHOLME, J. **An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES.** New York: John Wiley & Sons, 2003.

- [60] HÜBLER, R. **Revestimentos protetores com filmes finos e multicamadas de Ti/TiN**. 1994. Tese (Doutorado em Engenharia). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
- [61] CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. **Elements of X-ray diffraction**. 3ª Edição. New Jersey: Prentice Hall, 2001.
- [62] PERCHARSKY, V. K.; ZAVALIJ, P. Y. **Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials**. New York: Springer, 2005.
- [63] COLOMBI, P.; et al. Reproducibility in X-ray reflectometry results from the first world-wide round-robin experiment. **Journal of Applied Crystallography**, v. 41, p. 143-152, 2008.
- [64] COMMITTEE ASM INTERNATIONAL HANDBOOK. **Metals Handbook: Machining processes**. v. 16, 1989.
- [65] SHACKELFORD, J. F.; ALEXANDER, W. **CRC materials science and engineering handbook**. 3ª Edição. New York: CRC Press, 2001.
- [66] YANPING, L.; et al. A Study of Multi-Permeating TiN/Ti Alloying Layer Using Plasma Surface Alloying Technology. **Plasma Science Technology**, v. 8, p. 213-216, 2006.
- [67] ZHANG, Z. G.; et al. Control of microstructures and properties of dc magnetron sputtering deposited chromium nitride films. **Vacuum**, v. 82, p. 501-509, 2008.
- [68] FATEH, N.; et al. Influence of high-temperature oxide formation on the tribological behaviour of TiN and VN coatings. **Wear**, v. 262, p. 1152-1158, 2007.
- [69] AOUADI, S. M.; et al. Physical and mechanical properties of chromium zirconium nitride thin films. **Surface & Coatings Technology**, v. 200, p. 3411-3417, 2006.
- [70] KULISCH, W.; FREUDENSTEIN, R. Deposition of thick cubic boron nitride films – Mechanisms and concepts. **Thin Solid Films**, v. 516, p. 216-222, 2007.
- [71] HÖRLING, A.; et al. Mechanical properties and machining performance of  $Ti_{1-x}Al_xN$ -coated cutting tools. **Surface & Coatings Technology**, 191, p. 384-392, 2005.
- [72] ABADIAS, G.; et al. Stress, interfacial effects and mechanical properties of nanoscale multilayered coatings. **Surface & Coatings Technology**, v. 202, p. 844-853, 2007.
- [73] BARNETT, S. A.; MADAN, A. Hardness and stability of metal–nitride nanoscale multilayers. **Scripta Materialia**, v. 50, p. 739-744, 2004.
- [74] MUSIL, J. Hard and superhard nanocomposite coatings. **Surface & Coatings Technology**, v. 125, p. 322-330, 2000.
- [75] MANNA, I.; et al. Microstructural evolution of wear-resistant FeCrB and FeCrNiCoB coating alloys during high-energy mechanical attrition. **Wear**, v. 264, p. 940-946, 2008.
- [76] GHODSELAHI, T.; et al. Co-deposition process of RF-Sputtering and RF-PECVD of copper/carbon nanocomposite films. **Surface & Coatings Technology**, v. 202, p. 2731-2736, 2008.